UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**Estabilização de Suspensões Aquosas
de Alumina pela Adição de Taninos e
Quitosana Quaternizada**

BIANCA MACHADO CERRUTTI

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos, Universidade de São
Paulo, para obtenção do título de Mestre em
Ciências (Físico-Química)

ORIENTADOR: PROF^a DR^a ELISABETE FROLLINI

SÃO CARLOS
(2005)

ÍNDICE

<i>Lista de Figuras</i>	<i>iii</i>
<i>Resumo</i>	<i>vii</i>
<i>Abstract</i>	<i>viii</i>
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 <i>Processamento cerâmico</i>	3
1.2 <i>Sistemas Coloidais</i>	6
1.2.1 <i>Estabilização em sistemas coloidais</i>	8
1.2.2 <i>Estabilização Eletrostática</i>	8
1.2.3 <i>Estabilização Estérica</i>	11
1.2.4 <i>Estabilização Eletrostérica</i>	13
1.3 <i>Propriedades reológicas de sistemas coloidais</i>	15
1.4 <i>Diâmetro de Partícula</i>	18
1.5 <i>Potencial zeta</i>	20
1.6 <i>Agentes de estabilização</i>	23
1.6.1 <i>Taninos</i>	23
1.6.2 <i>Quitosana quaternizada</i>	24
2 Objetivos	26
3 Parte Experimental	27
3.1.1 <i>Materiais</i>	27
3.1.1.1 <i>Taninos e Quitosana quaternizada</i>	27
3.1.2 <i>Óxidos</i>	28
3.2 <i>Métodos</i>	28
3.2.1 <i>Medidas de Viscosidade</i>	28
3.2.2 <i>Medidas de Potencial Zeta</i>	29
3.2.3 <i>Medidas de Tamanho de Partícula</i>	29
3.2.4 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	30
3.2.5 <i>Teste de sedimentação</i>	30
4 Resultados e discussão	31

4.1	<i>Viscosidade.....</i>	31
4.2	<i>Potencial Zeta</i>	41
4.3	<i>Diâmetro de Partícula</i>	44
4.4	<i>Avaliação da estabilidade das suspensões aquosas de alumina na presença de CaCl₂.....</i>	49
4.5	<i>Atuação dos agentes de estabilização em suspensões aquosas de alumina, na presença de CaCl₂.....</i>	52
4.5.1	<i>Viscosidade.....</i>	52
4.5.2	<i>Potencial Zeta</i>	54
4.5.3	<i>Diâmetro de Partícula</i>	55
4.5.4	<i>Diâmetro médio de partículas de alumina suspensas em solução de CaCl₂ (0.01M).....</i>	58
4.5.5	<i>Potencial zeta em solução de CaCl₂ (0.01M).....</i>	60
4.5.6	<i>Medidas em função do tempo.....</i>	61
4.5.7	<i>Viscosidade em função da velocidade de rotação.....</i>	64
4.5.8	<i>Teste de sedimentação</i>	66
4.5.9	<i>Microscopia eletrônica de varredura – MEV – taninos.....</i>	68
4.5.10	<i>Quitosana quaternizada como agente de estabilização das suspensões aquosas de alumina</i>	73
4.5.11	<i>Viscosidade.....</i>	73
4.5.12	<i>Diâmetro de partícula.....</i>	76
4.5.13	<i>Potencial zeta</i>	78
4.5.14	<i>Microscopia eletrônica de varredura – MEV – quitosana quaternizada ..</i> <i>.....</i>	79
5	<i>Conclusão.....</i>	81
6	<i>Referências Bibliográficas</i>	82

Lista de Figuras

<i>Figura 1: Desenho esquemático de partículas em diferentes formatos com pelo menos uma dimensão na faixa de colóide: a) placa plana; b) cilíndrica; c) gota. [Myers, 1999]...</i>	<i>6</i>
<i>Figura 2: Representação esquemática da dupla camada elétrica (DCE). [Oliveira,1998]..</i>	<i>9</i>
<i>Figura 3: Modelos clássicos da interface para superfícies carregadas. a) modelo de Helmholtz de capacitor elétrico; b) modelo de Gouy-Chapman da dupla camada difusa e c) modelo de Stern. [Myers, 1999]</i>	<i>10</i>
<i>Figura 4: Interpenetração de cadeias poliméricas devido à aproximação de duas partículas. [Myers, 1999].....</i>	<i>12</i>
<i>Figura 5: Energia potencial de interação entre duas partículas. [Williams, 1994].....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 6: Desenho esquemático da adsorção do polímero sobre a superfície de uma partícula, evidenciando as interações deste com a dupla camada elétrica da partícula. [Luckham, 1997]</i>	<i>14</i>
<i>Figura 7: Modelo de Isaac Newton para descrever a viscosidade: duas placas paralelas de área A, separadas por uma distância infinitesimal “dx”, movendo-se com velocidades distintas V_1 e V_2, numa mesma direção, sob aplicação de uma força. [Jones, 1993].</i>	<i>15</i>
<i>Figura 8: Comportamento reológico em função da taxa de cisalhamento aplicada. [Mutsuddy, 1994].</i>	<i>17</i>
<i>Figura 9: a)Parte da estrutura da quitosana; b) parte da estrutura da quitosana quarternizada.</i>	<i>25</i>
<i>Figura 10: Viscosidade da suspensão aquosa de alumina, em função do pH; T ambiente.</i>	<i>31</i>
<i>Figura 11: Viscosidade da suspensão aquosa de alumina, em função do volume de solução (2g/L) dos agentes de estabilização adicionados , pH inicial 9,4; T ambiente.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 12: Viscosidade da suspensão aquosa de alumina, em função da quantidade adicionada de agentes de estabilização Weibull, Macrospec e Dispersan , pH inicial 9,4; T ambiente.</i>	<i>33</i>
<i>Figura 13: Viscosidade da suspensão aquosa de alumina, em água sem adição dos agentes de estabilização e com adição de 0.03 g dos diferentes agentes de estabilização considerados, em função do pH; T ambiente.</i>	<i>35</i>
<i>Figura 14:Parte da estrutura de tanino, mostrando hidroxilas protonadas, em meio ácido.</i>	<i>35</i>
<i>Figura 15:Parte da estrutura de tanino, mostrando sítios aniônicos, em meio básico.</i>	<i>36</i>
<i>Figura 16:Representação esquemática de possíveis interações entre sítios dos taninos e da superfície da alumina, em meio aquoso.</i>	<i>37</i>

<i>Figura 17: Viscosidade da suspensão aquosa de alumina com adição de diferentes quantidades do agente de estabilização Weibull; T ambiente.</i>	<i>39</i>
<i>Figura 18: Viscosidade da suspensão aquosa de alumina com adição de diferentes quantidades do agente de estabilização Macrospec; T ambiente.</i>	<i>40</i>
<i>Figura 19: Viscosidade da suspensão aquosa de alumina com adição de diferentes quantidades do agente de estabilização: Dispersan; T ambiente.</i>	<i>41</i>
<i>Figura 20: Potencial zeta da suspensão aquosa de alumina, em função da quantidade dos agentes de estabilização adicionado, Weibull, Macrospec, Dispersan, pH 8,0; 26°C.</i>	<i>42</i>
<i>Figura 21: Potencial zeta da suspensão aquosa de alumina, e com adição de 0.002 g dos agentes de estabilização Weibull, Macrospec, Dispersan, em função do pH; 26 °C...</i>	<i>43</i>
<i>Figura 22: Diâmetro médio de partícula da suspensão aquosa de alumina, em função da quantidade dos agentes de estabilização adicionados Weibull, Macrospec, Dispersan; pH 8,0.</i>	<i>45</i>
<i>Figura 23: Diâmetro médio de partícula da suspensão aquosa de alumina, e com adição de 0.002 g dos agentes de estabilização Weibull, Macrospec, Dispersan, em função do pH; 26 °C.</i>	<i>46</i>
<i>Figura 24: Diâmetro médio de partícula da suspensão aquosa de alumina, com diferentes quantidades do agente de estabilização Weibull adicionadas; 26°C.</i>	<i>47</i>
<i>Figura 25: Diâmetro médio de partícula da suspensão aquosa de alumina, com diferentes quantidades do agente de estabilização Macrospec adicionadas; 26°C.</i>	<i>48</i>
<i>Figura 26: Diâmetro médio de partícula da suspensão aquosa de alumina, com diferentes quantidades do agente de estabilização Dispersan adicionadas; 26°C.</i>	<i>48</i>
<i>Figura 27: Viscosidade da suspensão aquosa de alumina na presença e na ausência de CaCl₂ (0,1M), sem adição dos agentes de estabilização; 26°C.</i>	<i>49</i>
<i>Figura 28: Potencial zeta da suspensão aquosa de alumina na presença e na ausência de CaCl₂ (0,1M), sem adição dos agentes de estabilização; 26°C.</i>	<i>50</i>
<i>Figura 29: Diâmetro médio de partícula da suspensão aquosa de alumina na presença e na ausência de CaCl₂ (0,1M), sem adição dos agentes de estabilização; 26°C.</i>	<i>50</i>
<i>Figura 30: Viscosidade da suspensão aquosa de alumina em CaCl₂(0.1M), em função do pH, com adição de 15 mL de solução (2g/L) dos agentes de estabilização; T ambiente.</i>	<i>52</i>
<i>Figura 31: Representação esquemática de íons Ca⁺⁺ interagindo com sítios negativos dos taninos e da superfície da alumina.</i>	<i>53</i>
<i>Figura 32: Potencial zeta da suspensão aquosa de alumina, em CaCl₂ (0.1M), em função do pH, com adição de 1 mL de solução (2g/L) dos agentes de estabilização Weibull, Macrospec, Dispersan; 26°C.</i>	<i>54</i>

<i>Figura 33: Diâmetro médio de partícula da suspensão aquosa de alumina em CaCl₂ (0.1M), variando volume de solução (2g/L) dos agentes de estabilização Weibull, Macrospec, Dispersan, pH 8,0; 26°C.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 34: Diâmetro médio de partícula da suspensão aquosa de alumina em CaCl₂ (0.1M), sem adição do agente de estabilização, e de CaCl₂, com adição de 1 mL de solução 2g/L, do agente Weibull; 26°C.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 35: Diâmetro médio de partícula da suspensão aquosa de alumina em CaCl₂ (0.1M), sem adição do agente de estabilização, e de CaCl₂, com adição de 1 mL de solução 2g/L, do agente Macrospec; 26°C.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 36: Diâmetro médio de partícula da suspensão aquosa de alumina em CaCl₂ (0.1M), sem adição do agente de estabilização, e de CaCl₂, com adição de 1 mL de solução 2g/L, do agente Dispersan; 26°C.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 37: Diâmetro médio de partícula da suspensão de alumina em CaCl₂ (0.01M) e com adição de 0.002 g do agente Weibull; 26°C.</i>	<i>59</i>
<i>Figura 38: Diâmetro médio de partícula da suspensão aquosa de alumina em CaCl₂ (0.01M) e com adição de 0.002 g do agente Macrospec; 26°C.</i>	<i>59</i>
<i>Figura 39: Diâmetro médio de partícula da suspensão aquosa de alumina em CaCl₂ (0.01M) e com adição de 0.002 g do agente Dispersan; 26°C.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 40: Potencial zeta da suspensão aquosa de alumina, em CaCl₂ (0.01 M) e com adição de 0.002 g dos taninos Weibull, Macrospec, e Dispersan, em função do pH; 26° C.</i>	<i>60</i>
<i>Figura 41: Viscosidade da suspensão aquosa de alumina em H₂O, com adição de 0.01 g dos agentes de estabilização Weibull, Macrospec e Dispersan em função do tempo, pH 9,6.</i>	<i>62</i>
<i>Figura 42: Viscosidade da suspensão aquosa de alumina em H₂O, com adição de 0.03 g dos agentes de estabilização Weibull, Macrospec e Dispersan em função do tempo, pH 9,6.</i>	<i>62</i>
<i>Figura 43: Diâmetro médio de partícula da suspensão aquosa de alumina com adição de 0.002 g dos agentes de estabilização, pH 6,9; 26°C.</i>	<i>63</i>
<i>Figura 44: Diâmetro médio de partícula da suspensão aquosa de alumina com adição de 0.002 g dos agentes de estabilização, pH 8,0; 26°C.</i>	<i>64</i>
<i>Figura 45: Viscosidade da suspensão em H₂O e em H₂O com 0.03 g de Weibull, Macrospec e Dispersan, em função da velocidade de rotação, pH 9,6; temperatura ambiente. ...</i>	<i>65</i>
<i>Figura 46: Teste de sedimentação para suspensão de alumina, em função do pH: A) pH 9,7, B) pH 7,0, C) pH 4,0, D) 0.03 g de Weibull pH 9,0, E) 0.03 g de Weibull pH 7,0, F) 0.03 g de Weibull pH 4,0.</i>	<i>67</i>

<i>Figura 47: Teste de sedimentação para suspensão de alumina, em função do pH: G) 0.03 g de Dispersan pH 9,6, H) 0.03 g de Dispersan pH 7,0, I) 0.03 g de Dispersan pH 4,0, J) 0.03 g de Macrospec pH 9,0, L) 0.03 g de Macrospec pH 7,0, M) 0.03 g de Macrospec pH 4,0.</i>	<i>67</i>
<i>Figura 48: Micrografia obtida a partir da suspensão aquosa de alumina sem adição dos agentes de estabilização, pH 9.0; ampliação 5.000 X.</i>	<i>68</i>
<i>Figura 49: Micrografia obtida a partir da suspensão aquosa de alumina com 0.03 g do agente Weibull, pH 9.0; ampliação 5.000X.....</i>	<i>69</i>
<i>Figura 50: Micrografia obtida a partir da suspensão aquosa de alumina com 0.03 g do agente Macrospec, pH 9.0; ampliação 5.000X.</i>	<i>69</i>
<i>Figura 51: Micrografia obtida a partir da suspensão aquosa de alumina com 0.03 g do agente Dispersan, pH 9.0; ampliação 5.000X.</i>	<i>70</i>
<i>Figura 52: Micrografia obtida a partir da suspensão aquosa de alumina sem adição dos agentes de estabilização, pH 4.0; ampliação 5.000 X.</i>	<i>71</i>
<i>Figura 53: Micrografia obtida a partir da suspensão aquosa de alumina com 0.03 g do agente Weibull, pH 4.0; ampliação 5.000X.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 54: Micrografia obtida a partir da suspensão aquosa de alumina com 0.03 g do agente Macrospec, pH 4.0; ampliação 5.000X.</i>	<i>72</i>
<i>Figura 55: Micrografia obtida a partir da suspensão aquosa de alumina com 0.03 g do agente Dispersan, pH 4.0; ampliação 5.000X.</i>	<i>72</i>
<i>Figura 56: Viscosidade da suspensão aquosa de alumina em função da quantidade de quitosana quaternizada adicionada, pH 10,0; T ambiente.</i>	<i>73</i>
<i>Figura 57: Viscosidade da suspensão aquosa de alumina com adição de 0.03 g de quitosana quaternizada, em função do pH; T ambiente.....</i>	<i>75</i>
<i>Figura 58: Viscosidade da suspensão aquosa de alumina e com adição de três diferentes quantidades em massa de quitosana quaternizada, em função do pH; T ambiente.....</i>	<i>75</i>
<i>Figura 59: Diâmetro médio das partículas da suspensão aquosa de alumina, com adição de 0.005 g de quitosana quaternizada, em função do pH; 26°C.</i>	<i>77</i>
<i>Figura 60: Diâmetro médio de partículas de suspensão aquosa de alumina, com e sem adição de 0.002 g de quitosana quaternizada, em função do tempo, pH 6,2; 26°C.</i>	<i>78</i>
<i>Figura 61: Potencial zeta da suspensão aquosa de alumina, com adição de 0.05 g de quitosana quaternizada, em função do pH; 26°C.....</i>	<i>79</i>

Resumo

A indústria cerâmica tem destinado produtos para as mais diversas áreas e, com a crescente exigência de alta qualidade, tornou-se necessário desenvolver novas técnicas para o processamento cerâmico. O objetivo consiste em produzir corpos a verde (antes da queima) mais homogêneos, com menor incidência de micro-defeitos. Tais materiais podem ser produzidos preparando-se suspensões aquosas de pós cerâmicos como o óxido de alumínio (Al_2O_3), conhecido como alumina. Estas suspensões possuem um alto teor de sólidos no meio. A adição de outras espécies ao meio auxilia a dispersão das partículas, aumentando a estabilidade da suspensão. Estas espécies podem ser polieletrólitos (polímeros com cargas) que interagem com a superfície das partículas de alumina, através de vários mecanismos, promovendo um impedimento à aproximação de outras partículas. Neste trabalho, foram utilizados três tipos de taninos, que são macromoléculas de origem vegetal, de nome comercial Weibull e Macrospec; e Dispersan, sendo que a diferença entre eles está na quantidade de grupos hidroxila, maior em Macrospec com relação a Weibull, e na mistura com polímero sintético, o poliácrlato de sódio, caso do Dispersan. Um derivado quaternizado de quitosana, (nitrogênio trimetilado), um polissacarídeo natural, também foi utilizado como agente de estabilização. A meta pretendida correspondia à obtenção de suspensões com partículas menores e portanto menor viscosidade e maior fluidez, ou seja a suspensões mais homogêneas que levem a produtos de melhor qualidade. A avaliação da estabilidade das suspensões, devido à adição das macromoléculas, foi feita através de medidas de viscosidade, potencial zeta, diâmetro médio de partícula, além de testes de sedimentação. Dentre os agentes de estabilização utilizados, os taninos Weibull, Macrospec e Dispersan, no geral, apresentaram desempenho similar, contribuindo para uma diminuição da viscosidade e do tamanho das partículas da suspensão e no teste de sedimentação, um melhor empacotamento. A quitosana quaternizada também levou à estabilização da suspensão em determinadas condições mas, comparativamente aos taninos, apresentou desempenho inferior. Os resultados foram promissores, todavia, devendo o estudo ser aprofundado considerando-se condições diversificadas.

Abstract

The ceramic industry provides products for several areas, and new processing techniques became necessary to meet the quality requirements. The objective is to produce more homogeneous green microstructures (bodies before burning), with lower number of micro-defects. Such materials can be produced from aqueous suspensions of aluminum oxide (Al_2O_3), known as alumina. These suspensions have a large number of solid particles, and dispersion of particles may be assisted by the addition of other species, increasing stability. These species can be polyelectrolytes (polymers with charges) that interact with the surface of alumina particles, hindering the approach of other particles. In this work, vegetal macromolecules such as tannins and chitosan, polysaccharides found in exoskeleton of crustaceans, are used as stabilizing (stabilization) agents of the suspension. Evaluation of the suspension stability, due to addition of these macromolecules, is performed through measurements of viscosity, zeta potential, particle diameter, pore size and sedimentation tests. The overall aim is the attainment of less viscous suspensions with smaller particles and greater fluidity, i.e. more homogeneous suspensions that lead to better-quality products. Amongst the stabilizing agents used, the tannins presented the better performance, contributing for a reduction in viscosity and particle size, in addition to a better wrapping up in the sedimentation tests. Although the quaternized chitosan has also contributed for a decrease in viscosity and particle size, it presented inferior performance, in comparison to that of tannins. These results were nevertheless promising, and a further study with chitosan is recommended, in which other conditions are employed.

1 INTRODUÇÃO

O grande desafio na fabricação de novos materiais nos dias atuais reside no desenvolvimento de técnicas que permitam controle das propriedades dos materiais em nível nanométrico ou molecular. Tal desafio é objetivo de pesquisa do que se denomina nanociência ou nanotecnologia, e envolve os mais diversos tipos de materiais e aplicações, incluindo os semicondutores inorgânicos, cerâmicas e substâncias orgânicas, como os polímeros e também biomateriais. Para as cerâmicas, em particular, o objetivo principal consiste em produzir materiais de alta qualidade a partir de pós-cerâmicos, em que as partículas têm dimensões nanométricas. A alumina é bastante empregada para este fim, mas para a obtenção das nanopartículas ou micropartículas em suspensão são necessários procedimentos que minimizem a agregação [Darrell, 2003]. Isto só é conseguido se duas metas forem atingidas: i) compreensão das propriedades físico-químicas dos materiais, os quais definem características como tamanho de partículas, ii) adição de outros materiais que ao interagirem com a alumina, evitam agregação. [Bimal, 2004]

Na literatura, pode-se encontrar inúmeros artigos e estudos sobre a estabilização de suspensões cerâmicas, como as suspensões de alumina, através da adição de polímeros ou polieletrólitos. Segundo Roure (1998), o comportamento dos polieletrólitos e sua influência sobre a estabilização de suspensões, depende de uma série de fatores, como massa molecular, grau de dissociação, conformação de cadeias, densidade de cargas etc. Devido à estas características, podem modificar o comportamento reológico de suspensões cerâmicas, promovendo sua estabilização. De acordo com Ruths (1996), polieletrólitos podem adsover-se sobre as partículas de alumina, recobrando-as com uma espécie de “camada” que, dependendo da espessura e da distância, promove uma repulsão entre estas partículas, condição que pode levar à uma maior estabilidade da suspensão. Na realidade, as interações entre polieletrólitos e partículas de alumina não são tão simples assim, existindo um frágil equilíbrio entre forças de atração e repulsão interpartículas, que pode ser alterado de modo a favorecer maior ou menor separação entre estas partículas, levando a estabilidade ou aglomeração do sistema, alumina-polieletrólito [Hordern, 2004]. A chamada teoria DLVO, que será discutida em detalhes no decorrer deste texto, atribui a

estabilidade de suspensões coloidais ao balanço de forças atrativas, e forças repulsivas. Kuo (1992), discute a adsorção de polímeros que, em determinadas condições, podem atuar como pontes entre as partículas, promovendo desestabilização da suspensão, levando a aglomeração devido à estas pontes que envolvem mais de uma partículas ao mesmo tempo. Yokosawa (1998, 2002), discute em detalhes a influência da adição do poliacrilato de sódio, na estabilidade de suspensões aquosas de alumina. Analisa a formação destas pontes, sob a ótica da massa molar do polieletrólito, destacando duas possibilidades: polieletrólito com alta massa molar apresenta cadeias maiores com alças e caudas mais longas, podendo recobrir a partícula de alumina com uma camada mais espessa, o que levaria à melhor separação entre as partículas e conseqüente estabilização. Por outro lado, a alta massa molar do polieletrólito poderia encontrar vários pontos de ancoragem sobre partículas diferentes, o que levaria à formação de pontes, diminuindo a distância entre as partículas, favorecendo a aglomeração na suspensão. Ringenbach (1995) e Yokosawa (2001), também analisam a aglomeração ou dispersão das partículas de alumina através da possibilidade de mudança na conformação das cadeias poliméricas. A conformação destas cadeias é influenciada por mudança no pH do meio, densidade de cargas no polieletrólito e na superfície da partícula de alumina, concentração de íon na suspensão dentre outros. As cadeias poliméricas podem estar mais estendidas, quando o polímero apresenta alta densidade de cargas, devido a repulsão entre os grupos de uma mesma cadeia, ou podem se apresentar numa conformação mais enovelada, quando sua afinidade com o solvente for baixa, por exemplo. O recobrimento das partículas com polieletrólitos de cadeia mais estendida, aumentaria a distância entre as partículas, favorecendo a separação e a dispersão da suspensão. Vasconcelos (2003, 2004), em artigo sobre a reologia de suspensões concentradas de alumina/polieletrólito, discute a possibilidade de mudança de conformação das cadeias poliméricas, depois da adsorção ocorrer. Esta mudança se daria de forma progressiva e dependeria dentre outros fatores, da natureza iônica do polieletrólito. Todos estes estudos mostram que polieletrólitos, como o poliacrilato de sódio, PAA, tem apresentado ótima performance como estabilizantes de suspensões coloidais, como a de alumina. O PAA é um polímero sintético, proveniente da indústria petroquímica, principal fonte de energia mundial é um recurso não renovável. Diante deste fato, Yokosawa (2001) e Cerrutti (2002), realizaram estudos sobre a influência de um polieletrólito, obtido de

matéria prima renovável, como agente de estabilização de suspensões de alumina. O lignossulfonato de sódio é um derivado da lignina, em cuja estrutura se encontra presente grande número de anéis aromáticos, tendo caráter aniônico, principalmente devido a grupos sulfônicos. Esta macromolécula apresentou ótimo desempenho como defloculante da suspensão aquosa de alumina, diminuindo sua viscosidade, que é um excelente parâmetro para se avaliar a estabilidade da suspensão. O potencial zeta, com o qual pode-se relacionar cargas superficiais de partículas com a estabilidade da suspensão, também apresentou valores indicativos de que o lignossulfonato de sódio agiu como defloculante da suspensão aquosa de alumina.

No decorrer deste texto, serão descritos todos os mecanismos de estabilização, os parâmetros utilizados para a avaliação do desempenho dos agentes de estabilização utilizados, assim como suas características. O presente trabalho, utilizou polieletrólitos naturais, macromoléculas vegetais (taninos) e quitosana trimetilada, um polissacarídeo também natural, como defloculantes da suspensão aquosa de alumina. As propriedades das suspensões foram investigadas através de medidas viscosimétricas, potencial zeta, tamanho de partícula, e microscopia eletrônica de varredura – MEV.

1.1 Processamento cerâmico

O processamento cerâmico corresponde a uma “arte” antiga que sobrevive até hoje, graças à necessidade de novos materiais e ao desenvolvimento de novas técnicas de processamento de pós cerâmicos. Os primeiros objetos de cerâmica datam de 5.000 a.C. e provavelmente em 3.500 a C. potes de cerâmica já eram prensados em moldes e depois queimados. No Egito, 1.500 AC., uma forma primitiva de processamento cerâmico era utilizada para fabricação de tijolos, em que lama do Nilo era misturada com farelo ou palha, colocada em formas e depois secas ao sol. [Burns, 1985]

Até a metade do século XX, os processos dependiam de resultados empíricos e uma boa dose de intuição. Inovar em processos de fabricação e até mesmo no projeto de peças exige pesquisa e conhecimento do comportamento de materiais cerâmicos, além de testes de qualidade para o produto final. Tais pesquisas envolvem principalmente princípios físico-químicos, que correspondem a base da ciência do processamento cerâmico. [Reed,1995; Ortega,1997]

A indústria atual utiliza os mais diferentes produtos cerâmicos, em aplicações que vão desde a cerâmica tradicional, como revestimentos, até aplicações nas áreas de comunicação, informática e eletrônica. A etapa de processamento é importante para a obtenção de um produto cerâmico com formato final adequado, traduzindo em utilidade as propriedades intrínsecas destes materiais. Elevadas temperaturas de fusão e dureza impedem que peças cerâmicas policristalinas sejam produzidas de maneira economicamente viável. Por isso, o processamento de materiais cerâmicos pode seguir uma rota alternativa, na qual a peça é conformada a partir de sistemas particulados ou pós. O formato final da peça pode ser obtido através da movimentação e organização das partículas e, na sequência, o objeto é submetido a altas temperaturas (inferiores à temperatura de fusão) densificando e conferindo resistência mecânica ao produto final. [Reed, 1995; Tari, 1997; Hordern, 2004]

A utilização de sistemas particulados resolve o problema da conformação de peças cerâmicas, porém, estes sistemas apresentam características como elevada área superficial por unidade de volume. Assim, sofrem influência de forças superficiais, como a força atrativa de van der Waals, que é a principal causadora de agregação de partículas, o que, dependendo da extensão em que ocorre, prejudica as propriedades do produto final.

[Hidaka, 2002]

As características de um material advêm das suas propriedades físico-químicas, composição e estrutura. A estrutura refere-se à distribuição espacial, orientação e associação dos constituintes (partículas) do sistema. As propriedades de um material são responsáveis por mudanças físicas ou químicas do meio, como condutividade, módulo de elasticidade, constante dielétrica, fluidez e permeabilidade.

Cada uso determinado de um material cerâmico exige um tipo de propriedade específica, conseguida através do controle do processamento cerâmico. A dispersão dos pós cerâmicos em meio líquido, seguida da compactação do “corpo a verde” (corpos antes da queima), é chamada processamento coloidal, que permite um maior controle da densidade dos compactados a verde e sinterizados [Hazen, 2005]. O produto final apresenta maior homogeneidade e menor incidência de microdefeitos [Oliveira, 2000; Yokosawa, 2002].

O tamanho das partículas em processamentos cerâmicos pode ser muito variado. Partículas podem ser pequenas ou agrupadas através de fracas interações. Estas associações são frágeis, podendo ser revertidas, por exemplo, através de agitação mecânica, quando são denominadas pseudopartículas ou aglomerados. Quando as interações entre as partículas são mais fortes, sendo difícil ou mesmo impossível revertê-las, tem-se um agregado ou um aglomerado duro. A presença destes aglomerados impede a mistura de partículas cerâmicas, provenientes de diferentes matérias primas, de maneira eficiente. Os aglomerados, formados por atração eletrostática ou forças de van der Waals, acarretam um produto final não homogêneo (com microdefeitos), comprometendo sua aplicação. As forças de van der Waals se originam da interação de dipolos elétricos. Estes dipolos podem ser atômicos ou moleculares e suas orientações são sempre no sentido de atrair uns aos outros, diferindo apenas no tipo de interação:

Interação de Keeson – ocorre quando o campo elétrico de um dipolo permanente induz um novo dipolo permanente.

Interação de Debye – ocorre quando um dipolo permanente induz um dipolo em um átomo, molécula ou meio polarizável.

Interação de London – quando um dipolo instantâneo, originado de flutuações na distribuição de cargas, induz outros dipolos em moléculas ou átomos vizinhos.

Estas três interações são sempre atrativas e dependem da distância entre as partículas, sendo que forças de van der Waals são consideradas forças de curto alcance. Porém, entre partículas coloidais, cujas características serão descritas a seguir, existe a possibilidade de interação entre os átomos de cada uma das partículas. Desta interação origina-se um efeito aditivo, também atrativo que faz com que as forças de van der Waals atuem em distâncias maiores do que 1 nm, normalmente suficientes para que o efeito destas forças sejam significativos. A eliminação ou redução destes aglomerados, que surgem devido às influências destas interações atrativas, pode ser obtida preparando-se suspensões aquosas dos pós antes da etapa de conformação. [Reed, 1995] A incorporação de aditivos, ou agentes de estabilização que promovam uma melhor dispersão das partículas também é usada em sistemas aquosos. [Somasundaran, 1996; Wang, 2005]

1.2 Sistemas Coloidais

Pode-se definir um colóide como sendo uma dispersão de partículas num líquido, num gás ou em um sólido, as quais correspondem a fase descontínua (partículas), distribuída numa fase contínua ou dispersa (meio líquido, gasoso ou sólido). Em um sistema coloidal as forças de superfície são dominantes, dependentes do meio em que estão as partículas e do tamanho das mesmas. Normalmente, partículas coloidais possuem dimensões num intervalo de 1 nm a 1 μ m e distância média entre partículas de aproximadamente 10 Å ou 1 μ m. Partículas coloidais são maiores que as moléculas do solvente em que estão dispersas, mas são suficientemente pequenas para apresentarem movimento browniano. Este movimento é resultado do “bombardeamento” constante das moléculas do solvente sobre as partículas do colóide.[Vasconcelos, 2005]

A forma das partículas de um sistema coloidal também varia (Figura 1). A homogeneidade da distribuição de partículas leva às propriedades desejadas para um produto cerâmico.

Figura 1: Desenho esquemático de partículas em diferentes formatos com pelo menos uma dimensão na faixa de colóide: a) placa plana; b) cilíndrica; c) gota. [Myers, 1999]

A forma como se distribuem as partículas e o quão estável é a distribuição no meio podem ser controladas pelas propriedades interfaciais das partículas coloidais, inclusive propriedades elétricas. Em meio aquoso, este controle pode ser feito através do pH ou pela adsorção de uma cadeia polimérica sobre a superfície da partícula. O polímero adsorvido cria uma camada que se estende a uma distância suficiente para prevenir as

forças atrativas de van der Waals entre as partículas. A adsorção de um polímero sobre a superfície de uma partícula pode ocorrer devido à interação coulômbica (carga-carga), via ligações hidrogênio, interações de van der Waals ou ainda pela combinação destas interações. [Zupancic, 1999; Hazen, 2005]

A alumina (óxido de alumínio) é um dos óxidos cerâmicos mais utilizados nas indústrias cerâmicas, para ampla variedade de aplicações. Em sua forma pura é um excelente isolante elétrico, abrasiva e refratária devido ao seu alto ponto de fusão ($\approx 2050^\circ\text{C}$). Alumina em contato com o meio aquoso forma hidróxidos, podendo adquirir sítios superficiais negativos, positivos e sem carga através de reações do grupo hidroxila superficial. Quando os íons determinantes do potencial de superfície são os íons H^+ e OH^- , a quantidade de sítios positivos, negativos e sem carga depende do pH do meio. Pode-se esquematizar para a alumina, de forma simplificada, as seguintes modificações na superfície da partícula, quando se altera o pH:

a) Suspensão de alumina em meio aquoso ácido: a superfície hidratada da partícula de alumina sofre protonação, apresentando majoritariamente carga positiva em sua superfície:

b) Suspensão de alumina em meio aquoso alcalino: ocorre desprotonação fazendo com que a superfície da alumina apresente maior quantidade de sítios negativos, segundo a reação:

Estas representações correspondem a simplificações das espécies presentes no meio, como a representação de somente uma hidroxila ligada ao óxido de alumínio, na realidade pode-se ter “pontes hidroxílicas” unindo os átomos de alumínio. O pH da suspensão exerce forte efeito sobre as cargas superficiais das partículas de alumina, havendo um determinado valor de pH em que as quantidades de íons determinantes do potencial (H^+ e OH^-) são iguais. Este valor de pH é denominado ponto de carga zero (p.c.z.) da partícula e pode variar de alumina para alumina. [Yokosawa, 2001]

A adsorção de polieletrólitos (polímeros com cargas) sobre a superfície da

partícula de alumina, pode aumentar ou reduzir as forças interpartículas responsáveis pela aglomeração e dispersão da suspensão de alumina. A estabilização da suspensão evita a formação de aglomerados de partículas, reduzindo defeitos no corpo a verde e consequentemente no produto final. Torna-se, portanto, necessário o conhecimento e controle destas forças interpartículas e entre as partículas e o polieletrólito adicionado à suspensão. [Yokosawa, 2002; Cruz, 2005]

1.2.1 Estabilização em sistemas coloidais

Há basicamente três formas de estabilização de colóides, quais sejam estabilização eletrostática, estabilização estérica e estabilização eletrostérica.

1.2.2 Estabilização Eletrostática

A superfície de partículas sólidas pode ser vista como uma região de transição entre uma estrutura cristalina organizada, com padrão definido, e uma região desprovida de qualquer ordem. Na superfície de uma partícula sólida, os planos cristalográficos estão interrompidos e os átomos estão disponíveis para ligações químicas. Como resultado, tem-se um desbalanceamento de cargas elétricas, o que torna a superfície das partículas carregadas eletricamente. Em pós cerâmicos como a alumina, que apresentam áreas superficiais de dezenas de metros quadrados por grama, este fenômeno é bastante efetivo. Quando um pó é disperso em um líquido, forma-se imediatamente uma nuvem de cargas elétricas ao redor de cada partícula. Esta nuvem de cargas dá origem à dupla camada elétrica, que se caracteriza por uma camada de íons adsorvida sobre a partícula, devido à atração eletrostática e uma segunda camada mais externa e difusa de contra íons, projetada para o meio da solução. A figura 2 mostra esquematicamente a dupla camada elétrica ao redor de uma partícula.

Figura 2: Representação esquemática da dupla camada elétrica (DCE). [Oliveira,1998]

Quando duas partículas se aproximam, a presença da dupla camada elétrica faz com que ocorra uma força repulsiva. Dependendo das condições da suspensão, esta força pode superar a atração das forças de van der Waals, sempre presentes, e estabilizar a suspensão. A esta estabilização dá-se o nome de **estabilização eletrostática**. A idéia inicial foi proposta por Helmholtz e descreve um sistema que contém cargas distribuídas em dois planos paralelos como em um capacitor, como ilustrado na figura 3 a).

Na realidade, a movimentação térmica dos íons na solução causa certa desordem, espalhando os íons para longe da superfície carregada. Este espalhamento de íons forma uma segunda camada difusa, que se estende para longe da superfície da partícula. Este é o modelo de Gouy-Chapman, ilustrado na figura 3 b).

Estendendo o modelo de Gouy-Chapman, Stern postulou que cargas elétricas ocupam um espaço finito possuindo um limite estérico, e que, portanto seria formada uma camada de contra-íons adsorvidos à superfície carregada, a chamada camada de Stern, mostrada esquematicamente na figura 3 c).

Figura 3: Modelos clássicos da interface para superfícies carregadas. a) modelo de Helmholtz de capacitor elétrico; b) modelo de Gouy-Chapman da dupla camada difusa e c) modelo de Stern. [Myers, 1999]

O potencial elétrico originado na superfície das partículas sólidas atrai grande quantidade de íons de carga contrária (contra-íons) da solução. A quantidade de contra-íons adsorvidos na superfície da partícula é limitada, porém a interação é muito eficiente. Os contra-íons permanecem rigidamente fixos à partícula formando a camada de Stern. Estes contra-íons não são capazes de neutralizar totalmente a carga superficial da partícula, apenas reduzindo linearmente o potencial elétrico de superfície ou potencial de Stern ao longo da camada difusa. As forças de repulsão necessárias para evitar a aglomeração das partículas, dependem diretamente do potencial elétrico ou potencial de Stern ao redor destas partículas, o que faz com que a queda do potencial de Stern, no interior da camada difusa, seja influenciada pelo tipo de íon adsorvido.

A avaliação da queda do potencial de Stern não é fácil, pois há uma série de variáveis que dificultam a análise. Usualmente, este potencial é estimado através de técnicas experimentais, como a eletrocinética, que mede a velocidade de migração das partículas em um meio submetido a um campo elétrico. Os valores de potencial elétrico, correspondem ao chamado potencial zeta, (considerados no item 1.5), que representa o limite de separação entre os contra-íons da dupla camada que conseguem permanecer adsorvidos sobre a superfície da partícula e aqueles que são “arrastados” quando se aplica o

campo elétrico.[Yokosawa, 2001; Bimal, 2005]

1.2.3 Estabilização Estérica

A adsorção de moléculas poliméricas sobre a superfície das partículas leva à **estabilização estérica**. O polímero ou polieletrólito, se adsorve sobre a superfície das partículas impedindo que estas se aproximem, estabilizando a suspensão por mecanismo estérico. O nome polieletrólito corresponde à contração de polímero e eletrólito e refere-se, portanto, a polímeros que apresentam cargas em sua estrutura. As moléculas poliméricas adsorvem sobre a superfície da partícula através da interação com sítios com os quais possuem afinidade. Outras partes da cadeia polimérica, (no caso de polímeros lineares ou ramificados), se projetam para a solução, sendo solvatadas pelo meio. Quanto maior a afinidade entre as partículas e as moléculas de polímero, melhor será a adsorção. A camada adsorvida deve possuir espessura adequada, de modo que entre as partículas, as forças atrativas de van der Waals não atuem. Deste modo, a suspensão é estabilizada por efeito estérico. Outro aspecto a ser levado em conta é que partes da cadeia polimérica que se estendem para o meio da solução, podem formar “alças” que agem como pontes entre as partículas causando efeito contrário e aglomerando as mesmas.

A estabilidade da suspensão depende do meio, do solvente, podendo-se considerar duas possibilidades: se o solvente estabelece fortes interações com o polímero (“good solvent”), as interações solvente-polímero são favoráveis e a solvatação favorece o distanciamento entre as cadeias. As moléculas do polímero adsorvidas sobre as partículas de alumina promovem então a estabilização da suspensão.

Por outro lado, se o solvente não estabelece fortes interações com o polímero (“bad-solvent”), este tende a expulsar o solvente através da interpenetração de suas cadeias. Esta situação faz com que estas cadeias se aproximem e se distanciem das partículas, (de alumina por exemplo), consequentemente promovendo a aglomeração das mesmas. [Evanko,1996] A figura 4 ilustra a adsorção do polímero em função da distância entre as partículas.

Figura 4: Interpenetração de cadeias poliméricas devido à aproximação de duas partículas. [Myers, 1999]

Para que ocorra efetivamente repulsão entre as cadeias, a energia livre envolvida na aproximação das cadeias poliméricas deve ser positiva: $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$ ou uma combinação de ambas que resultem em um valor positivo de energia livre. [Hunter, 1993]

$$\Delta G_{\text{aprox.cadeia}} = \Delta H_{\text{aprox.cadeia}} - \Delta S_{\text{aprox.cadeia}} \quad (3)$$

Para distância $D > 2L$ (Figura 4) a cadeia polimérica adsorvida gera uma barreira estérica, cuja espessura é suficiente para minimizar a atuação das forças de van der Waals, evitando a aglomeração das partículas. Para distância $L < D < 2L$, as cadeias se interpenetram, fazendo com que as moléculas do solvente sejam expulsas da região de interação entre as cadeias. A interação polímero-polímero aumenta e a interação polímero-solvente diminui. Como o polímero deve ter afinidade pelo solvente (liofílico), esta proximidade entre as partículas poliméricas é desfavorável. Nesta situação, o fator entálpico aumenta, resultando na estabilização da suspensão.

Para distância $D < L$, ocorre redução na entropia do sistema, resultando em forte repulsão entre as partículas. As cadeias ficam confinadas em uma pequena região, reduzindo a entropia configuracional das mesmas. Esta perda de entropia gera um fator de repulsão no sistema, estabilizando a suspensão (fator entrópico).

1.2.4 Estabilização Eletrostática

Conforme já mencionado, a estabilidade de um sistema coloidal pode ser vista como resultante de uma competição entre as forças atrativas de van der Waals e as repulsivas de origem eletrostática (dupla camada elétrica), podendo ser explicada pela teoria denominada DLVO, proposta independentemente pelos pesquisadores russos Derjaguin e Landau e pelos holandeses Verwey e Overbeek. [Oliveira, 2000; Evanko,1996] Nesta teoria, é considerado que para uma suspensão ter estabilidade é necessário que haja algum tipo de força repulsiva entre suas partículas. Em curtas distâncias, as forças de van der Waals são mais efetivas e as partículas se atraem levando o sistema à aglomeração ou agregação. Neste ponto, as partículas se encontram num potencial denominado potencial mínimo secundário, ilustrado na figura 5, em que a agitação térmica, por exemplo, pode afastar novamente as partículas. A partir deste ponto, se as forças atrativas continuam atuando, as partículas alcançam o chamado potencial mínimo primário (Figura 5) em que a agregação do sistema torna-se irreversível. Por outro lado, em distâncias em que as forças de van der Waals não são mais atuantes, a interpenetração das duplas camadas elétricas das partículas causa repulsão entre as mesmas, via interação eletrostática. A ação destas forças resulta em um sistema estável.[Williams, 1994; Jyh-Ping,1999; Lemaire, 2001]

Figura 5: Energia potencial de interação entre duas partículas. [Williams, 1994]

O processamento cerâmico exige suspensões em que a presença de aglomerados,

seja minimizada ao máximo, para que o corpo a verde obtido seja mais homogêneo, levando a um produto final (após sinterização) de maior qualidade. Os aglomerados presentes aprisionam o solvente, levando à necessidade de um tempo maior de sinterização para densificação, além de comprometer a resistência mecânica do produto final. Além disso, uma suspensão estável, livre de aglomerados, apresenta baixa viscosidade, o que facilita transporte, extrusão e moldagem. [Anathakumar, 2001; Tari, 1997]

Polímeros e polieletrólitos, ao se adsorverem na superfície de partículas, modificam o perfil da dupla camada elétrica destas, e as interações entre as mesmas, podendo levar a suspensão a uma situação de estabilidade, através do mecanismo denominado eletrostérico. A figura 6 ilustra esquematicamente a adsorção do polímero e sua influência sobre a dupla camada elétrica da partícula.

Figura 6: Desenho esquemático da adsorção do polímero sobre a superfície de uma partícula, evidenciando as interações deste com a dupla camada elétrica da partícula. [Luckham, 1997]

O uso de polieletrólitos encontra aplicações em diversos campos, devido à sua capacidade de se adsorver na interface sólido/líquido, modificando as propriedades superficiais e as interações entre as partículas e o meio. O fato de muitos polieletrólitos serem solúveis em água é de grande importância no processamento coloidal, pois além de se inserir na situação descrita anteriormente, referente à afinidade com o solvente, atende exigências relacionadas ao impacto ambiental, que favorecem o meio aquoso.

1.3 Propriedades reológicas de sistemas coloidais

A suspensão de alumina é utilizada em muitas indústrias de processamento cerâmico. Para qualquer aplicação, a forma como o sistema flui em determinadas condições, durante o processamento, deve ser conhecida. [Haines, 1995] A concentração de sólidos, a distância de separação entre as partículas, tamanho e forma das mesmas, influenciam a magnitude das forças interpartículas, que por sua vez estão diretamente ligadas ao comportamento reológico da suspensão. [Dukhin, 2003]

Na descrição do comportamento reológico de uma suspensão, a viscosidade é a principal propriedade avaliada. Pode-se definir, de forma simplificada, viscosidade de um fluido como sendo a medida da resistência oferecida por este ao escoamento. Isaac Newton criou um modelo, (Figura 7) para definir viscosidade: considerou duas placas planas de área A separadas por uma distância x . Uma dessas placas era fixa e a outra móvel, com certa velocidade V . O espaço entre as placas foi preenchido por um fluido e sobre a placa móvel foi aplicada uma força tangencial. [Ortega, 1997]

Figura 7: Modelo de Isaac Newton para descrever a viscosidade: duas placas paralelas de área A , separadas por uma distância infinitesimal “ dx ”, movendo-se com velocidades distintas V_1 e V_2 , numa mesma direção, sob aplicação de uma força. [Jones, 1993]

Baseado neste modelo, Newton apresentou a seguinte definição para viscosidade:

$$F/A = \eta \, dv/dx \quad (4)$$

em que “ η ” é a viscosidade do fluido entre as placas.

O termo “ F/A ” indica força (F) por unidade de área (A) necessária para produzir a ação de cisalhamento e é denominado tensão de cisalhamento e o termo “ dv/dx ”, corresponde a taxa de cisalhamento. Desta forma, a viscosidade “ η ” é a razão entre a taxa e

a tensão de cisalhamento. A viscosidade é, portanto, a constante de proporcionalidade entre as variáveis taxa e tensão de cisalhamento. Um fluido que obedece à equação de Newton, (4), é denominado fluido newtoniano. Suspensões coloidais quase sempre se afastam do comportamento newtoniano, possuindo características de fluxo não-newtoniano. Pode-se ter fluidos com comportamentos dependentes do tempo (tixotrópico e reopéxico) ou independentes do tempo (pseudoplástico e dilatante). [Brown, 1988; Zupancic, 1999] Para sistemas não newtonianos usa-se o termo viscosidade aparente (η_{ap}), que é a razão entre tensão e taxa de cisalhamento

$$\eta_{ap} = \tau / \dot{\gamma} \quad (5)$$

Na equação 5, “ τ ” corresponde a tensão de cisalhamento e “ $\dot{\gamma}$ ” corresponde a taxa de cisalhamento ou velocidade.

O comportamento pseudoplástico caracteriza-se por um decréscimo na viscosidade aparente com o aumento da tensão ou taxa de cisalhamento. A explicação para este comportamento é que as forças de van der Waals originam fracos aglomerados de partículas que são desfeitos pela tensão de cisalhamento aplicada. Em altas taxas de cisalhamento, as partículas tendem a se orientar numa mesma direção (direção do fluxo) contribuindo para o decréscimo da viscosidade da suspensão. Já o comportamento dilatante se caracteriza pelo aumento da viscosidade aparente com o aumento da tensão ou taxa de cisalhamento. Suspensões muito concentradas, com alto teor de sólidos, possuem grande densidade de empacotamento, já que o solvente apenas preenche alguns vazios entre as partículas. O aumento da velocidade de cisalhamento quebra o empacotamento, liberando o líquido entre os vazios, permitindo que as partículas se movam, caracterizando um pequeno fluxo. Sob altas taxas de cisalhamento, ocorre um aumento do movimento das partículas, ou seja, do fluxo e um aumento da viscosidade é observado.[Yokosawa, 2001; Haines,1995] A figura 8 ilustra estes comportamentos.

Figura 8: *Comportamento reológico em função da taxa de cisalhamento aplicada. [Mutsuddy, 1994].*

O comportamento tixotrópico consiste na redução da viscosidade aparente em função do tempo, com a taxa ou tensão de cisalhamento mantida constante. O comportamento reopético corresponde ao inverso da tixotropia, ou seja, a viscosidade aparente da suspensão aumenta em função do tempo, com taxa ou tensão de cisalhamento, também constantes.

Medidas de viscosidade e potencial zeta são medidas tradicionalmente consideradas para se avaliar a estabilidade de uma suspensão. O potencial zeta, (item 1.5), é importante para o estudo de suspensões, sendo uma propriedade de partículas sólidas dispersas em água (colóide). O potencial zeta fornece informações sobre a carga superficial das partículas da suspensão, e como estas cargas mudam quando se mudam parâmetros experimentais, como a adição de polieletrólitos. Através do valor (em módulo) do potencial zeta, pode-se medir a magnitude das interações repulsivas entre partículas da suspensão e avaliar a estabilidade da suspensão. [Hunter, 1993; Botaro, 1992] Resumidamente, uma suspensão que apresente baixa viscosidade e altos valores (em módulo) de potencial zeta normalmente corresponde a uma suspensão estável. Porém, existe um outro aspecto, não menos importante, a ser levado em conta que é o tamanho e a distribuição das partículas da suspensão. Como mencionado anteriormente, uma suspensão coloidal é caracterizada por

um determinado tamanho médio de partícula. A detecção de partículas grandes pode ser indicativo de aglomerados ou agregados presentes no meio. A estabilização de uma suspensão aquosa, como a suspensão de alumina, pode ser alcançada mantendo-se uma distância específica entre as partículas. A distribuição do tamanho de partículas consiste numa importante característica e pode ser usada adicionalmente às medidas de viscosidade e potencial zeta. [Suk-Hye, 1998; Yokosawa, 2001]

1.4 Diâmetro de Partícula

O tamanho de partícula é um dos principais parâmetros de um sistema coloidal. A velocidade de assentamento, facilidade de filtração, fluidez, dentre outros fatores, também dependem do tamanho das partículas no meio.[Hunter, 1993] Dependendo da aplicação a que se destina a suspensão, pode ser necessário obter partículas maiores ou menores. Partículas menores, por exemplo, podem se ajustar melhor aos moldes resultando em melhor empacotamento no corpo a verde e maiores densidades no produto final. [Staiger, 2002; Brookhaven, 1995]

Neste trabalho, o método escolhido para avaliar tamanho de partícula refere-se ao Espalhamento de Luz Dinâmico – Dynamic Light Scattering - DLS. A técnica consiste na incidência de luz de um laser sobre as partículas da suspensão, e no espalhamento desta luz causado pelo movimento destas partículas.

A mudança de frequência “ ω_s ” do espalhamento de luz, devido ao movimento das partículas carregadas, submetidas a um campo elétrico “E”, é determinada pelo produto de dois vetores:

$$\omega_s = \mathbf{q} \cdot \mathbf{V}_s = q V_s \cos \phi \quad (6)$$

Na equação 6, “ ϕ ” corresponde ao ângulo entre os dois vetores e “ ω_s ” corresponde à frequência do espalhamento de luz por uma partícula, se movendo com velocidade “ V_s ”, em um campo elétrico “E”.

Quando o campo elétrico “E” é perpendicular ao feixe de luz incidente “ k_o ”, o ângulo “ ϕ ” é dito ângulo de espalhamento, sendo representado por:

$$\phi = \theta/2 \quad (7)$$

A magnitude do vetor de onda de espalhamento, torna-se:

$$q = [4\pi n/\lambda_0] \sin(\theta/2) \quad (8)$$

Na equação 8, “n” corresponde ao índice de refração do meio e “ λ_0 ” corresponde ao comprimento de onda do laser no vácuo.

A distribuição de velocidades das partículas carregadas, se movendo entre dois eletrodos, torna-se alargada não só pela distribuição de diferentes mobilidades, mas também pela distribuição de diferentes tamanhos de partículas, espalhando a luz do laser incidente. Simplificadamente, pode-se considerar que este último alargamento é utilizado no tratamento de dados, feito usando-se programas adequados, gerando valores de diâmetro das partículas. O coeficiente de difusão “D” das partículas, é avaliado através da medida da metade do alargamento da linha de frequência do laser, e a partir deste coeficiente, se encontra o diâmetro hidrodinâmico médio das partículas da suspensão, conforme equações 9 e 10.

$$\Gamma = D_T q^2 \quad (9)$$

Na equação 9 “ Γ ” corresponde a meia largura da linha de frequência de luz espalhada e “q” ao modulo do vetor de onda.

$$D_T = k_B T / 3\eta d_H \quad (10)$$

A equação 10 é conhecida como equação de Stokes-Einstein, em que:

“ D_T ” corresponde ao coeficiente de difusão das partículas

“ k_B ” à constante de Boltzmann

“T” à temperatura absoluta

“ η ” corresponde à viscosidade do meio

“ d_H ” o diâmetro hidrodinâmico das partículas

O diâmetro hidrodinâmico é considerado como o diâmetro da unidade cinética, que corresponde ao diâmetro da partícula mais a espessura da dupla camada elétrica que a envolve. A definição unidade cinética é decorrente do fato de que quando a partícula se move, sob ação do campo elétrico, a dupla camada elétrica é “arrastada” com ela.

[Brookhaven, 1995]

1.5 Potencial zeta

Partículas coloidais como a alumina, em contato com o meio aquoso, adquirem imediatamente cargas superficiais, devido a adsorção e dessorção de íons, como prótons, conforme já mencionado.

A presença destas cargas dá origem à dupla camada elétrica, que consiste numa região de contra-íons adsorvidos e uma região denominada difusa, em que co-íons e contra-íons estão distribuídos aleatoriamente, de acordo com influências das forças eletrostáticas. [Vasconcelos, 2005]

Devido a estas cargas, quando submetidas a um campo elétrico, as partículas se movem com velocidade V_s , em direção ao eletrodo de carga oposta. Este fenômeno é chamado eletroforese, ou microeletroforese, nome comumente dado ao movimento de partículas coloidais em um líquido. A velocidade das partículas é proporcional ao campo elétrico aplicado e a constante de proporcionalidade é a mobilidade eletroforética “ μ ”. Esta relação é dada pela equação 11:

$$V_s = \mu_e E \quad (11)$$

Aplicando-se o campo elétrico, obtêm-se uma medida de velocidade e a partir desta têm-se a mobilidade. Para que se possa relacionar a mobilidade eletroforética com o potencial zeta, faz-se uso de modelos, como o modelo de Huckel e o modelo de Smoluchowski. Estes modelos resultam de dois limites clássicos, que tem em comum a mesma origem: a magnitude do produto “ ka ”, em que “ k ” é o parâmetro de Debye (espessura da dupla camada elétrica) e “ a ” é o raio da unidade cinética, ou tamanho hidrodinâmico. A unidade cinética é constituída da partícula com os contra-íons adsorvidos, co-íons hidratados, enfim, esta unidade é constituída da partícula e sua atmosfera iônica, seu volume de interação, que se movem sempre juntos. [Vasconcelos, 2005; Brookhaven, 1995]

Para partículas ou íons simples, em que $Ka \ll 1$, o Limite de Huckel é satisfeito plenamente. Para partículas coloidais, dispersas em água e em líquidos polares, o modelo

mais adequado é Smoluchowski, para $Ka \gg 1$, cuja relação com a mobilidade eletroforética “ μ_e ”, é dada pelo Limite de Smoluchowski. [Vasconcelos, 2005; Brookhaven, 1995]

Considerando-se uma partícula coloidal esférica de raio “ a ”, carga “ q ” e densidade de carga superficial uniforme, “ σ ” dada por:

$$\sigma = q/4\pi a^2 \quad (12)$$

A força que age sobre as partículas do colóide, quando estas estão submetidas ao campo elétrico externo, “ E ” é dada por:

$$F_{el} = qE \quad (13)$$

Para uma velocidade constante “ V ” Stokes considerou esta força como sendo:

$$F = 6\pi\eta aV \quad (14)$$

Na equação (14), “ η ” é a viscosidade da fase dispersa e por fim a mobilidade eletroforética, “ μ_e ” é definida por:

$$\mu_e = V/E = q/6\pi\eta a \quad (15)$$

A lei de Coulomb considera o potencial zeta como sendo aproximadamente igual ao potencial de superfície “ $\psi(a)$ ”:

$$\zeta \sim \psi(a) = q / \epsilon \quad (16)$$

em que “ q ” corresponde a carga da partícula e “ ϵ ” é dado por:

$$\epsilon = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r \quad (17)$$

em que:

ϵ_0 corresponde à permissividade do vácuo

ϵ_r corresponde à constante dielétrica do meio

Consequentemente a mobilidade eletroforética “ μ_e ” torna-se:

$$\mu_e = \epsilon\zeta/6\pi\eta \quad (18)$$

em que “ E ” corresponde ao campo elétrico aplicado, “ ϵ ”, dado pela equação 17; ”

ζ ” corresponde ao potencial zeta e “ η ” à viscosidade do meio.

Esta equação é conhecida como equação de Huckel-Onsager, a qual relaciona a mobilidade eletroforética com o potencial zeta.

Quando considera-se partículas esféricas, utiliza-se a aproximação de Poisson-Boltzmann, dada através do potencial de superfície “ $\psi(a)$ ”:

$$\psi(a) = q/\epsilon a (1 + k a) \quad (19)$$

em que “ a ” representa o raio da unidade cinética e k corresponde à espessura da dupla camada elétrica.

Partindo-se da equação 19 e, dependendo da magnitude do produto “ ka ”, pode-se usar duas relações entre mobilidade eletroforética e potencial zeta, as quais resultam dos dois limites: Limite de Huckel e Limite de Smoluchowski.

O limite de Huckel é utilizado para partículas esféricas e $ka < 0$, ou seja, para baixa concentração de eletrólitos ($k \rightarrow 0$) e partículas pequenas ($a \rightarrow 0$). Para íons simples com raios menores que o nanômetro e “ k ” menores que 0.1 nm^{-1} .

Para partículas coloidais dispersas em água ou líquidos polares, é impossível satisfazer este limite, devido às dimensões destas partículas, que podem alcançar tamanhos de 100 a 1.000 nm, ou seja, $ka > 0$. Portanto, para partículas com dimensões de colóide, “ a ” muito grande, formas variadas e em altas concentrações de eletrólitos, utiliza-se a equação de Helmholtz-Smoluchowski.[Hunter,1981]

A relação considerada por Smoluchowski, entre velocidade “ V ” e campo elétrico “ E ”, torna-se:

$$V = E\epsilon\zeta/4\pi\eta \quad (20)$$

A partir da equação 20, a mobilidade eletroforética “ μ_e ” assume a forma da equação conhecida como equação de Helmholtz-Smoluchowski:

$$\mu_E = \epsilon\zeta/4\pi\eta \quad (21)$$

Finalmente, a expressão que relaciona potencial zeta “ ζ ” e mobilidade eletroforética

“ μ_e ” é dada por:

$$\mu_E = [\epsilon\zeta/6\pi\eta]f(ka) \quad (22)$$

Obs.: $f(ka)$ é o Limite de Henry, uma correção, que confirma os limites escolhidos.

Para quando $ka \rightarrow 0$ Limite de Huckel

Para quando $ka \rightarrow \infty$ Limite de Smolushowski.

1.6 Agentes de estabilização

1.6.1 Taninos

Taninos são resultado do metabolismo secundário das plantas, presente nas cascas de Eucalipto e na família das plantas *Mimosaceae*, (acácia). Existem mais de 450 espécies de acácia espalhadas pelo globo terrestre, sendo abundantes na Austrália, África e Brasil. A espécie foi introduzida no sul do Brasil no começo do século retrasado e se adaptou rapidamente.

Taninos são compostos polifenólicos capazes de complexar proteínas, reduzir atividades de enzimas como a amilase, entre outras. Neste caso, o tanino é capaz de interagir via ligações hidrogênio com o colágeno, tornando-o mais insolúvel e resistente a ataques biológicos. [Pizzi, 1994; Mori, 2002; Trugilho, 2003]

Apresenta funcionalidade “ajustável” podendo ser aplicado no controle de resíduos poluentes no tratamento de água, no curtimento de couro, na indústria alimentícia, farmacêutica, em corantes têxteis, dentre outros. Taninos são considerados macromoléculas vegetais devido a massa molar, podendo apresentar grupos com capacidade de dissociação.

Os taninos, Weibull e Macrospec, apresentam cargas negativas em meio alcalino, quando os grupos fenólicos $[-C_6H_4OH]$, pelo menos parte, poderão estar na forma de fenóxidos $[-C_6H_4O^{(-)}]$. O Dispersan é comercializado como uma mistura, pois além de tanino contém misturado poliacrilato de sódio que apresenta grupos carboxílicos $[-COOH]$ e carboxilatos $[COO^{(-)}]$, em maior ou menor extensão, dependendo do pH.

Parte da estrutura do tanino, está apresentada na figura 7, assim como a estrutura de

poliacrilatos, figura 8.

Figura 7: Parte da estrutura dos taninos.

Figura 8: Parte da estrutura do poliacrilato de sódio.

Assim, interações atrativas e repulsivas poderão ocorrer entre a superfície da alumina e estas espécies adicionadas ao meio, envolvendo as cargas desta superfície e aquelas presentes nos polieletrólitos, além de interações do tipo ligação hidrogênio e dipolo-dipolo.

O efeito resultante destas interações levará ou não à estabilização de suspensões de alumina, o que pode ser extremamente dependente do pH do meio.[Boufi, 2002; Wang 2005]

1.6.2 *Quitosana quaternizada*

A quitosana é um polímero derivado da quitina, extraída da carapaça de crustáceos.

A quitosana apresenta alta massa molar e grupos amino, (NH_2), em suas unidades repetitivas, que lhe confere uma natureza policatiónica quando em meio ácido, devido à protonação destes grupos, gerando grupos amônio ($\text{NH}_3^{(+)}$), sendo portanto um polieletrólito, nestas condições. A figura 9 apresenta parte da estrutura da quitosana e da quitosana quaternizada.

Figura 9: a) Parte da estrutura da quitosana; b) parte da estrutura da quitosana quaternizada.

A quitosana é obtida a partir da desacetilação parcial da quitina, (inerte, insolúvel e extraída da carapaça de crustáceos). Na desacetilação, grupos ($-\text{NHCOCH}_3$) são transformados, em diferentes graus, em grupos amino ($-\text{NH}_2$). [Curti, 2003] Estes grupos amino só são protonados em valores de pH menores que a constante de acidez da quitosana, $\text{pH} < \text{pK}_o \cong 6.5$. Esta característica, faz com que a quitosana seja solúvel somente em soluções de ácidos fracos, e insolúvel em soluções com pH acima de 6.5. A metilação da quitosana pode levar à N,N,N,-trimetilquitosana, (TMQ), um derivado hidrossolúvel que, devido à quaternização de seus grupos amino, apresenta cargas positivas permanentes ao longo de suas cadeias. [Campana, 2000; Britto, 2003]

2 Objetivos

Este trabalho teve como objetivo avaliar os efeitos causados na estabilização de suspensões aquosas de alumina com alto teor de sólidos devido a adição de macromoléculas naturais e seus derivados (taninos e quitosana quaternizada), considerando amplo intervalo de pH.

3 Parte Experimental

3.1.1 Materiais

3.1.1.1 Taninos e Quitosana quaternizada

Os materiais de origem macromolecular utilizados neste trabalho foram: taninos (Weibull e Macrospec) e misturados com poliacrilatos, (Dispersan). Os taninos foram fornecidos por TANAC S.A. Montenegro – R.S., na forma de pós. Foram utilizados inicialmente na forma de soluções aquosas, preparadas com concentração desejada, e posteriormente optou-se por adicioná-los às suspensões diretamente.

A síntese do derivado de quitosana foi feita por Dr.Douglas de Britto. Nesta síntese os átomos de nitrogênio são trimetilados através da reação com iodeto de metila.

A quitosana é misturada com pirrolidina e mantida sob agitação por 24 h. Precipita-se a quitosana com acetona, dissolve-se em ácido acético e reprecipita-se com hidróxido de amônio. Acrescenta-se iodeto de metila (reagente) iodeto de sódio para o ajuste da força iônica, e hidróxido de sódio para neutralizar o ácido desprendido, (o pH é mantido em 6.4 durante toda a reação), sendo o sistema mantido sob agitação por 24 h., 60°C. Precipita-se com acetona e centrifuga-se o precipitado. Lava-se o precipitado com ácido clorídrico (1M) para trocar o iodeto pelo cloreto, agitando-se por 30 min. Lava-se novamente com acetona, adicionando NaCl para precipitar a quitosana quaternizada. Filtra-se à vácuo e seca-se em estufa à vácuo, 40°C. Mantêm-se a quitosana quaternizada em dessecador até o uso, pois esta é bastante higroscópica.

O produto foi analisado por Ressonância Magnética Nuclear de próton, o que permite avaliar a porcentagem de grupos amino que foram trimetilados, (Britto,2003), sendo que cálculos feitos a partir dos picos presentes no espectro indicaram que 55% dos grupos presentes foram trimetilados.

A massa molar mássica média dos taninos é de aproximadamente 1500 g/mol (determinada por Cromatografia de Exclusão por Tamanho) e da quitosana de partida é de

200.000 g/mol (informação do fabricante).

3.1.2 Óxidos

A alumina foi gentilmente cedida por “Treibacher Schleifmittel Brasil Ltda.”, São Paulo – SP.

A alumina utilizada neste trabalho, segundo o fabricante, é calcinada, em grãos, com área superficial $2.4 \text{ m}^2/\text{g}$ (avaliada pelo método BET), tamanho de partícula máximo $1.0 \mu\text{m}$, granulometria – mash #325.

3.2 Métodos

Todas as medidas descritas a seguir foram feitas em diversos valores de pH (entre 3 e 10). Ainda, medidas foram feitas na presença de CaCl_2 , a fim de se avaliar o efeito da força iônica do meio sobre as interações tanino/alumina.

3.2.1 Medidas de Viscosidade

Foram realizadas em viscosímetro rotacional da marca “Brookfield Viscometer” – modelo DV II, utilizando spindle n. 3 e velocidade de rotação de 3 rpm (velocidade de rotação constante), à temperatura ambiente.

Para estas medidas, as suspensões de alumina foram preparadas com 60% de sólidos em suspensão (402 g de Al_2O_3 + 220 mL de H_2O destilada), temperatura ambiente, agitação mecânica por 1h. O pH das suspensões foi ajustado com soluções de HCl e NaOH [1 M]. A suspensão de alumina com este teor de sólidos é conhecida como barbotina.

Estas medidas foram feitas considerando:

- suspensões aquosas de alumina.
- suspensões aquosas de alumina com adição de agentes de estabilização – taninos e quitosana quaternizada. A partir destas medidas, verificou-se a quantidade dos agentes de estabilização que resultaram na menor viscosidade da suspensão, a qual foi considerada nas medidas de viscosidade em função do pH.
- suspensões de alumina com adição de taninos e de CaCl_2 .

Na sequência, a viscosidade foi avaliada em função do pH. Medidas foram feitas (com e sem adição de taninos) em função do tempo e em função da velocidade de rotação, a fim de se avaliar o comportamento tixotrópico e reopético, respectivamente.

Comparando-se com resultados obtidos para a suspensão de alumina sem agentes de estabilização, informações foram obtidas sobre a estabilização da suspensão devido à atuação dos mesmos, em cada região de pH.

3.2.2 Medidas de Potencial Zeta

As amostras utilizadas nestas medidas foram preparadas (devido à requisitos do equipamento) considerando-se 2% em massa de alumina: 2 g de Al_2O_3 em 100 mL de H_2O destilada, deixando-se sob agitação mecânica por 1 h., previamente às medidas.

As medidas de potencial zeta foram realizadas no equipamento da “Brookhaven Instruments Corporation — Zeta Potential Analyzer, modelo ZETA PALS”.

As condições experimentais foram diversificadas, conforme descrito para medidas de viscosidade (com e sem adição de agentes de estabilização e CaCl_2 , pH diversificado). A análise foi feita com 1,5 mL da amostra, colocada dentro da cubeta específica do equipamento.

3.2.3 Medidas de Tamanho de Partícula

Estas medidas também foram realizadas no equipamento Zeta Potential Analyzer, “ZETA PALS”, Brookhaven Instruments Corporation, utilizando-se a opção de software (Bi-MAS), para análise de diâmetro de partículas.

As amostras para estas medidas foram preparadas da mesma forma que para as medidas de potencial zeta, levando-se em consideração a sensibilidade do equipamento. As condições experimentais também foram diversificadas de acordo com aquelas descritas para medidas de potencial zeta. Estas medidas também foram realizadas em função do tempo. Aproximadamente 1 mL da amostra é colocada na cubeta própria do equipamento.

3.2.4 *Microscopia Eletrônica de Varredura*

As amostras foram preparadas conforme item 3.2.1, tanto para alumina como para alumina com adição dos taninos e da quitosana quaternizada. Na sequência, coloca-se uma pequena gota da suspensão em um suporte, levando à estufa, à temperatura de 60 °C, durante 1 h., para evaporação da água. Faz-se o contato da amostra com o suporte através de tinta prata e em seguida um recobrimento (sputter) com ouro, uma vez que a amostra não é condutora.

Embora estas análises sejam feitas após a eliminação de água do meio, os resultados obtidos devem guardar relação com o estado de agregação das partículas em suspensão.

3.2.5 *Teste de sedimentação*

O teste de sedimentação corresponde a uma medida complementar às outras análises. O teste é simples, porém fornece informações sobre o grau de dispersão das partículas de alumina na suspensão aquosa em diferentes condições como, pH e com adição dos agentes de estabilização. Amostras foram preparadas conforme item 3.2.1 e permaneceram em tubos de ensaio em repouso por 72 h.

4 Resultados e discussão

A alumina, como mencionado anteriormente, pode apresentar cargas positivas e negativas dependendo do pH do meio.

No valor ou valores de pH em que se encontra o ponto de carga zero, (p.c.z.), a suspensão de alumina apresenta grande tendência de aglomeração devido à atração eletrostática entre as partículas. Portanto, a avaliação deste intervalo de pH consiste num dos pontos de interesse deste trabalho.

4.1 Viscosidade

A figura 10 mostra o comportamento da viscosidade da suspensão aquosa de alumina em função do pH.

Figura 10: Viscosidade da suspensão aquosa de alumina, em função do pH; 25°C.

No intervalo de pH entre 6,0 e 10,0, a viscosidade da suspensão aquosa de alumina

alcança seus mais elevados valores. Neste intervalo, que insere o ponto de carga zero, (pcz), a carga “líquida” da superfície das partículas tem valor próximo a zero. Partículas com cargas superficiais negativas e positivas encontram-se em número aproximadamente iguais, favorecendo, a aglomeração (ou agregação) de partículas através de atrações eletrostáticas.

A atuação destas forças pode manter o sistema no interior do potencial denominado “Mínimo primário”, (Figura 5), em que a agregação é praticamente inevitável, na ausência de um agente de estabilização. [Pandolfelli, 2000; Vasconcelos, 2005]

O controle da reologia e do tamanho das partículas, no intervalo em que se insere o pcz, é imprescindível para o processamento cerâmico, para garantir a qualidade do produto final. Uma suspensão repleta de agregados de partículas, comprometerá a homogeneidade e a densidade finais da mistura.

A figura 11, mostra resultados obtidos de viscosidade na presença de taninos, mantendo-se pH 9,4, que é o pH da suspensão de alumina com a proporção de sólidos utilizada no presente trabalho. Este pH se insere no intervalo do ponto de carga zero (pcz) para uma grande variedade de aluminas, inclusive a considerada neste trabalho. [Pandolfelli, 2000]

Inicialmente, volumes diferentes de soluções aquosas, preparadas a partir dos taninos, foram adicionados à suspensão de alumina, a fim de se avaliar o efeito sobre a viscosidade do meio. (Figura 11)

Figura 11: Viscosidade da suspensão aquosa de alumina, em função do volume de solução (2g/L) dos agentes de estabilização adicionados , pH inicial 9,4; 25°C.

Na sequência, massas diversificadas de taninos foram adicionadas à suspensão, sempre acompanhado de agitação mecânica, verificando-se o efeito sobre a viscosidade do meio (Figura 12).

Figura 12: Viscosidade da suspensão aquosa de alumina, em função da quantidade de massa adicionada de agentes de estabilização, pH inicial 9,4; 25°C.

Após a adição de cerca de 0.02 g dos três agentes de estabilização, o pH da suspensão aquosa de alumina, diminuiu em uma unidade, devido às interações entre grupos funcionais dos taninos e os sítios da superfície da alumina. Com a adição desta quantidade de agentes de estabilização, a viscosidade da suspensão já é muito inferior (~ 10 vezes) à viscosidade da suspensão na ausência destes (Figura 12).

Comparando-se as figuras 11 e 12, observa-se que a viscosidade diminui gradativamente e de forma um pouco mais significativa quando se adicionam os taninos na forma de pó, diretamente à suspensão. Quando se preparam soluções de taninos, pode ocorrer agregação entre estas macromoléculas e, quando estas soluções são adicionadas às suspensões, as macromoléculas estarão menos disponíveis para interagirem com as superfícies das partículas de alumina. Por outro lado, quando os taninos são adicionados como pó às suspensões com alta concentração de alumina, a interação mais provável corresponderá a destas partículas com taninos e não entre moléculas de taninos, que estarão presentes em menor proporção no meio.

Para que um dispersante seja eficiente, este deve apresentar capacidade de adsorver-se sobre as partículas do óxido, no caso a alumina, em uma ampla faixa de pH, deve ser capaz de modificar o perfil elétrico da superfície destas partículas, deve preferencialmente, possuir grupos ionizáveis em meios ácidos e alcalinos, e possuir estrutura adequada para que a adsorção ocorra de maneira eficaz. [Graule, 1993]

Considerando que a adição de cerca de 0.03 g dos agentes de estabilização diminui consideravelmente a viscosidade da suspensão de alumina com pH inicial 9,4 (Figura 12), esta massa de tanino foi adicionada às suspensões, verificando-se a influência de variação do pH sobre a viscosidade do meio.

A figura 13, mostra a variação da viscosidade com a adição dos agentes de estabilização em função do pH.

Figura 13: Viscosidade da suspensão aquosa de alumina, em água sem adição dos agentes de estabilização e com adição de 0,03 g dos diferentes agentes de estabilização considerados, em função do pH; 25°C.

Dependendo do pH do meio, grupos hidroxila presentes nos taninos poderão se apresentar com carga ou não. Considerando parte da estrutura dos taninos, os esquemas a seguir mostram de forma simplificada o que pode ocorrer, dependendo do pH do meio.

Meio ácido: parte das hidroxilas alcoólicas e fenólicas podem estar protonadas. Os oxigênios das hidroxilas alcoólicas normalmente se protonam mais facilmente que os da hidroxila fenólica, pois nesta última o par de elétrons não ligado participa de ressonância com o anel aromático.

Figura 14: Parte da estrutura de tanino, mostrando hidroxilas protonadas, em meio ácido.

Meio alcalino: parte das hidroxilas fenólicas pode ter se dissociado, gerando íons do

tipo fenolato. As hidroxilas alcoólicas têm menor acidez que as fenólicas, o que faz com que normalmente grupos alcóxidos estejam presentes somente em altos valores de pH.

Figura 15: Parte da estrutura de tanino, mostrando sítios aniônicos, em meio básico.

A extensão com que estes grupos com carga estarão presentes, dependerá do pH do meio. Por exemplo, quanto menor o valor do pH, maior a quantidade de hidroxilas protonadas. Estes sítios estarão presentes nos três taninos considerados: Weibull, Macrospec e Dispersan.

Para este último, em que taninos se encontram misturados a ácidos poliacrílicos, dependendo do pH do meio os grupos carboxílicos poderão estar majoritariamente protonados, (-COOH) ou desprotonados, (-COO⁻, ânion carboxilato). Assim, quando os taninos são adicionados às suspensões de alumina, várias interações atrativas poderão ocorrer, dependendo do pH do meio, conforme ilustrado de forma esquemática a seguir.

Figura 16:Representação esquemática de possíveis interações entre sítios dos taninos e da superfície da alumina, em meio aquoso.

No caso do Dispersan, os grupos carboxílicos do ácido poliacrílico presente, também deverão participar de interação via ligação hidrogênio com sítios da superfície das partículas de alumina. Deve-se destacar que o ácido poliacrílico é um polímero linear, o que permite que partes da cadeia se adsorva recobrando a superfície da alumina, o que não ocorre com os taninos, que não têm estrutura linear. As interações envolvendo os taninos devem ser mais direcionadas, pontuais (Figura 16), atuando as macromoléculas como barreiras estéricas à aproximação de partículas de alumina.

Os resultados mostrados na figura 13 indicam que, mesmo na ausência de agentes de estabilização, a viscosidade da suspensão é baixa quando o pH se situa entre 3,0 e 5,5, não se alterando mais abaixo de pH 3,0. A repulsão entre cargas positivas que predominam na superfície das partículas de alumina é suficiente para dificultar a agregação, ocorrendo estabilização por efeito eletrostático.

A proporção de sítios com cargas positivas e negativas, assim como de sítios sem cargas, tanto na superfície da alumina como nas macromoléculas consideradas como agentes de estabilização, dependerá do pH do meio.

Em valores de pH entre 6,0 e 6,5, a adição dos agentes não reduz a viscosidade da suspensão de maneira significativa, (Figura 13). Nestes valores de pH, os agentes de estabilização, na quantidade utilizada, não conseguiram vencer interações atrativas entre as

partículas de alumina.

O movimento browniano, aleatório, característico de partículas coloidais, promove colisões entre as partículas de alumina, sendo responsável por flutuações de densidade destas partículas no meio. O movimento browniano é sempre maior quanto menores forem as partículas e, sendo os taninos macromoléculas que apresentam alta massa molar e volume considerável, sua movimentação no meio deve ser mais lenta do que das partículas de alumina.

Neste intervalo de pH, o número de sítios positivos e negativos começa a se aproximar, favorecendo interações atrativas entre partículas de alumina, o que deve se estabelecer de forma mais “rápida” e eficiente do que a possível adsorção dos taninos. Ou seja, as partículas de alumina rapidamente se agregam, diminuindo o número de sítios disponíveis para que os taninos possam se adsorver, reduzindo a atuação destes como agentes de estabilização.

Conforme o pH aumenta, proporcionalmente aumenta o número de sítios negativos na superfície das partículas de alumina. Assim em princípio, as interações repulsivas entre partículas de alumina deveria aumentar, diminuindo a agregação entre partículas. No entanto, a figura 13 mostra que entre pH 7,0 e 10,0, a viscosidade da suspensão de alumina se mantém praticamente constante, o que é indicativo que o grau de agregação se mantém.

Provavelmente, somente os grupos que se projetam da superfície dos agregados previamente formados estão sendo ionizados, assumindo cargas negativas, mas as interações atrativas existentes no interior não estão sendo afetadas.

Na presença dos agentes de estabilização, a competição das interações destes com alumina dificulta aquelas que favorecem a agregação das partículas do óxido. Assim, entre pH 7,5 e 10,0 se observa significativa diminuição da viscosidade das suspensões que contém agente de estabilização, quando comparadas às suspensões que contém somente alumina, (Figura 13).

Para esta massa de taninos adicionada (0,03 g), não se observa variação significativa entre o comportamento dos três agentes considerados.

As figuras 17, 18 e 19 apresentam viscosidade da suspensão aquosa de alumina em

função do pH, com adição de diferentes massas dos agentes de estabilização, o que foi feito com o objetivo de avaliar a influência da presença de maior quantidade dos taninos na viscosidade da suspensão.

Figura 17: Viscosidade da suspensão aquosa de alumina com adição de diferentes quantidades do agente de estabilização Weibull; 25°C.

Na figura 17, observa-se que maiores quantidades do agente de estabilização Weibull, diminuiu pouco a viscosidade da suspensão. Deve-se salientar que a interação de um número reduzido de macromoléculas de taninos com sítios da superfície da alumina pode ser suficiente para dificultar a aproximação de partículas de alumina, diminuindo a agregação. O efeito estérico resultante da adsorção de uma única macromolécula atua como barreira para a aproximação de outras partículas.

Na figura 18, observa-se que a adição de 0,05 g de Macrospec diminui um pouco a viscosidade da suspensão a partir de pH 7,0, não se observando grande variação quando a massa é aumentada para 0,07 g.

Figura 18: Viscosidade da suspensão aquosa de alumina com adição de diferentes quantidades do agente de estabilização Macroscopic; 25 °C.

O fato do Macroscopic possuir um maior número de hidroxilas ligadas aos anéis, com relação ao Weibull, parece não interferir de forma significativa na atuação deste como agente de estabilização.

Com o agente de estabilização Dispersan, a partir de pH 8,0, maiores quantidades de massa adicionadas causaram diminuição na viscosidade da suspensão, provavelmente devido a ação do poliacrilato presente.

Figura 19: Viscosidade da suspensão aquosa de alumina com adição de diferentes quantidades do agente de estabilização: Dispersan; 25°C.

Adicionalmente às medidas de viscosidade, medidas de potencial zeta podem auxiliar no estudo de estabilidade de suspensões. Na sequência, descreve-se resultados da investigação feita via medidas de potencial zeta.

4.2 Potencial Zeta

A figura 20 apresenta resultados de potencial zeta para suspensão aquosa de alumina, com adição dos agentes de estabilização.

Figura 20: Potencial zeta da suspensão aquosa de alumina, em função da quantidade dos agentes de estabilização adicionados, pH 8,0; 26°C.

A adição dos taninos pode modificar o perfil elétrico da dupla camada elétrica ao redor de cada partícula. A adsorção destes sobre a superfície da alumina pode blindar cargas positivas ou negativas, dependendo do pH e do grau de dissociação, tanto do tanino como da alumina, separando uma partícula da outra.

O pH 8,0 situa-se no intervalo em que a suspensão possui alta viscosidade (Figura 10), o que indica a predominância de forças atrativas entre as partículas, favorecendo a agregação. Na figura 20 se observa que neste pH o potencial zeta da suspensão aquosa de alumina é próximo a zero, ou seja, sítios positivos e negativos encontram-se na superfície das partículas aproximadamente em igual número, o que leva a atração eletrostática, confirmando o favorecimento de agregação neste pH.

Quando macromoléculas de tanino são adicionadas, a interação entre estas e os sítios das partículas de alumina diminui o efeito de agregação, diminuindo a viscosidade do meio (Figura 10). Em pH 8,0, meio alcalino, os taninos têm parte das hidroxilas fenólicas ionizadas, gerando ânions do tipo fenolato e a superfície da alumina também tem átomos de oxigênio aniônico. As interações atrativas entre os taninos e a superfície da alumina devem envolver ligações hidrogênio entre grupos –OH não ionizados ou entre grupos –OH e

ânions $\text{O}^{(-)}$, conforme discutido previamente. Assim, tanto nos agentes de estabilização como na superfície da alumina, devem predominar sítios com carga negativa que não estão estabelecendo interação atrativa com outra espécie, o que faz com que o potencial zeta assumam valores altos e negativos (Figura 20). Como no Dispersan se tem ácidos poliacrílicos misturados ao tanino, o potencial zeta das suspensões em que este aditivo está presente tem valor absoluto um pouco superior, comparado aos outros agentes, devido a ionização dos grupos carboxílicos, gerando ânion carboxilatos.

A figura 21 mostra a variação do potencial zeta em função do pH do meio.

Figura 21: Potencial zeta da suspensão aquosa de alumina, e com adição de 0,002 g dos agentes de estabilização, em função do pH; 26 °C.

No intervalo de pH entre 3,0 e 5,0, observa-se uma diminuição no valor absoluto do potencial zeta quando os agentes de estabilização são adicionados. Este resultado indica que ocorre certa adsorção destes agentes na superfície das partículas, levando à neutralização parcial das cargas presentes, diminuindo o valor do potencial zeta. Este mesmo efeito faz com que o pH em que o número de cargas negativas e positivas praticamente se iguala, o ponto de carga zero, pcz, se desloque de pH 7,0 para aproximadamente 5,0, quando os taninos são adicionados.

Na presença dos agentes de estabilização, a partir de aproximadamente pH 5,5, o potencial zeta passa a ter sinal negativo, aumentando o valor absoluto conforme aumenta o pH, aumentando também a diferença com relação ao potencial da suspensão de alumina que não contém agentes de estabilização. Conforme já mencionado, isto é consequência da ionização dos grupos presentes nos taninos e na superfície da alumina.

A seguir, descreve-se os resultados obtidos na investigação sobre diâmetro médio de partículas, as quais complementam a avaliação feita via viscosimetria e medidas de potencial zeta

4.3 Diâmetro de Partícula

Para que uma suspensão se torne estável, é preciso que as forças de repulsão, entre as partículas, superem as forças de atração[Yokosawa, 2001; Hazem, 2005]. Valores de potencial zeta elevados e baixa viscosidade são indicativos de que a agregação de partículas de alumina não está ocorrendo.

Quando duas partículas se aproximam e começam a sentir a “presença” uma da outra, vários tipos de interações podem ocorrer. A origem e mecanismos destas interações dependem do meio em que estas partículas estão, do pH, da força iônica e, dentre outras, do tamanho destas partículas. [Tari, 1997]

Toda suspensão coloidal apresenta movimento browniano, que na ausência de forças repulsivas leva à formação de aglomerados ou agregados de partículas. Suspensões com estes aglomerados apresentam elevada viscosidade, devido à perturbação do fluxo causada pelo grande volume destes aglomerados. [Pandolfelli, 2000] Portanto, para que uma suspensão seja estável, faz-se necessário o controle do tamanho das partículas.

As próximas figuras apresentam medidas de diâmetro médio de partícula da suspensão aquosa de alumina, com e sem adição dos agentes de estabilização.

Figura 22: *Diâmetro médio de partícula da suspensão aquosa de alumina, em função da quantidade dos agentes de estabilização adicionados, pH 8,0.*

Na figura 22, observa-se diminuição acentuada do diâmetro médio dos aglomerados presentes na suspensão, devido a adição dos agentes de estabilização, a pH 8,0. Este valor de pH foi escolhido por se inserir no intervalo em que, na ausência de agentes de estabilização, a agregação é favorecida.

Em meio alcalino, (pH 8,0), o diâmetro médio de partícula para suspensão sem adição dos agentes de estabilização situa-se em torno de 1000 nm e visualmente se observa rápida sedimentação. A adição de pequena quantidade de taninos provoca uma variação considerável no diâmetro das partículas, o qual não varia de forma significativa quando quantidades maiores de taninos são adicionadas. A presença de um maior número de hidroxilas no Macrospec, comparado ao Weibull não leva praticamente a intensificação da interação com as partículas de alumina, o que seria traduzido em partículas menos agregadas presentes, portanto, de menor diâmetro. A presença de ácidos poliacrílicos no Dispersan também não leva a diferenças significativas no diâmetro médio das partículas, a pH 8,0. A figura 23 mostra a variação do diâmetro médio das partículas em função do pH.

Figura 23:Diâmetro médio de partícula da suspensão aquosa de alumina, e com adição de 0,002 g dos agentes de estabilização, em função do pH; 26 °C.

Entre pH 3,0 e 6,0, praticamente não se observa efeito da adição de taninos sobre o diâmetro médio das partículas de alumina. Neste intervalo de pH, sítios com carga positiva estão majoritariamente presentes na superfície da alumina, principalmente entre pH 3,0 e 5,0, conforme mostrado pelos valores de potencial zeta das suspensões (Figura 21). Assim, as interações repulsivas entre partículas de alumina dificultam a agregação, ocorrendo a estabilização da suspensão principalmente por efeito eletrostático.

Acima de pH 6,0 na ausência de agentes de estabilização o potencial zeta da suspensão se aproxima de zero, ou valores pequenos negativos, (Figura 21), o que deve favorecer a agregação, confirmado pela alta viscosidade do meio (Figura 13).

Os dados da figura 23 mostram uma significativa diminuição no tamanho médio das partículas de alumina acima de pH 6,0, quando os agentes de estabilização são adicionados, confirmando os resultados de viscosidade que indicam que a interação dos taninos com a alumina leva a suspensões mais estáveis. As macromoléculas adsorvidas se comportam como barreira estérica à aproximação das partículas, além de ocorrer interações repulsivas entre sítios de carga negativa presentes, principalmente nos valores mais altos de pH.

Assim, pode-se considerar que a suspensão é estabilizada por efeito eletrostático.

As figuras 24, 25 e 26 apresentam diâmetro médio de partícula, com adição de diferentes massas dos agentes de estabilização. Esta investigação foi feita a fim de se avaliar uma eventual intensificação da ação dos taninos sobre esta propriedade.

Observa-se na figura 24 que maiores quantidades do agente de estabilização Weibull não influenciaram significativamente o diâmetro médio das partículas. Este se manteve em valores baixos em praticamente toda extensão de pH. Para a quantidade de 0,002 g adicionada observa-se em valores de pH entre 4,0 e 5,0, que os diâmetros médios são maiores que aqueles das suspensões em que maiores quantidades foram adicionadas.

Estes resultados mostram que, embora neste intervalo de pH (4,0 - 5,0) a suspensão se mantenha estável na ausência de taninos, (Figura 23), na presença destes ocorre interações entre os agentes de estabilização e as partículas de alumina, já que a adição de maior quantidade de Weibull interfere no diâmetro médio das partículas.

Figura 24: *Diâmetro médio de partícula da suspensão aquosa de alumina, com diferentes quantidades do agente de estabilização Weibull adicionadas; 26°C.*

As figuras 25 e 26, mostram a variação do diâmetro médio das partículas com adição dos agentes Dispersan e Macrospec, em função do pH.

Figura 25: *Diâmetro médio de partícula da suspensão aquosa de alumina, com diferentes quantidades do agente de estabilização Macrospec adicionadas; 26°C.*

Figura 26: *Diâmetro médio de partícula da suspensão aquosa de alumina, com diferentes quantidades do agente de estabilização Dispersan adicionadas; 26°C.*

Os dados das figuras 25 e 26 mostram que Macrospec e Dispersan apresentam um

comportamento similar aquele do Weibull.

A fim de avaliar se a presença de íons provenientes da dissociação de sal poderia influenciar nas interações tanino/alumina, medidas foram feitas na presença de CaCl_2 .

4.4 Avaliação da estabilidade das suspensões aquosas de alumina na presença de CaCl_2

As figuras 27 , 28 e 29, mostradas a seguir, apresentam medidas de viscosidade, potencial zeta e diâmetro médio de partícula da suspensão aquosa de alumina, em água e em cloreto de cálcio (0,1 M), sem adição dos taninos.

Figura 27: Viscosidade da suspensão aquosa de alumina na presença e na ausência de CaCl_2 (0,1M), sem adição dos agentes de estabilização; 25°C.

Figura 28: Potencial zeta da suspensão aquosa de alumina na presença e na ausência de CaCl_2 (0,1M), sem adição dos agentes de estabilização; 26°C.

Figura 29: Diâmetro médio de partícula da suspensão aquosa de alumina na presença e na ausência de CaCl_2 (0,1M), sem adição dos agentes de estabilização; 26°C.

Em meio ácido, (pH entre 3,0 e 6,0) a repulsão eletrostática das partículas carregadas positivamente, em sua maioria, é suficiente para manter as mesmas afastadas, permitindo que a viscosidade permaneça em valores baixos.

Para a suspensão preparada em solução aquosa de CaCl_2 , (0,1 M) observa-se um aumento da viscosidade em relação à viscosidade da suspensão em água. Em meio ácido, a superfície das partículas de alumina apresenta, majoritariamente, cargas positivas e a presença dos íons Ca^{++} eleva a força iônica do meio causando compressão da dupla camada elétrica que circunda cada partícula de alumina, diminuindo o alcance das forças de repulsão e a distância entre as mesmas. Esta diminuição de distância não é suficiente para causar agregação significativa de partículas, porém, é suficiente para causar o aumento de viscosidade observado, já que as partículas ficam mais próximas umas das outras.

O potencial zeta, para suspensão em CaCl_2 , neste mesmo intervalo de pH, é aproximadamente, a metade do valor do potencial zeta da suspensão aquosa, (Figura 28) confirmando o efeito da compressão da dupla camada elétrica, que provoca uma queda de potencial mais acentuada.

O potencial zeta depende do pH do meio, e da espessura da dupla camada elétrica, que por sua vez depende da concentração de íons adsorvidos, conforme já mencionado. Dependendo da concentração e valência dos íons de sinais opostos aos daqueles adsorvidos à superfície das partículas, a compressão causada na dupla camada elétrica pode variar. Se suspensões com diferentes concentrações do eletrólito (portanto, meios com diferentes forças iônicas) são avaliadas, e se encontra que o pH em que o potencial zeta é zero (pcz) independe da força iônica, o eletrólito é classificado como eletrólito indiferente [Oliveira, 2000; Yokosawa, 2001].

Na figura 28 observa-se que o pcz praticamente não é alterado quando CaCl_2 é adicionado ao meio. No entanto, para que este sal possa ser seguramente classificado como eletrólito indiferente, seria necessário que outras medidas fossem feitas, variando a concentração do sal na suspensão.

Em meio alcalino, a elevada viscosidade da suspensão aquosa, no intervalo de pH entre 6,0 e 9,0, (Figura 27) é devido à agregação das partículas, que neste intervalo de pH apresentam quantidades aproximadamente iguais de cargas positivas e negativas, conforme já mencionado. Na suspensão preparada em CaCl_2 , nota-se diminuição da viscosidade, para este mesmo intervalo de pH (Figura 27). Devido à adsorção do Ca^{++} sobre superfícies negativas das partículas de alumina, pode ocorrer a formação de complexos bidentados, ou

seja, um íon Ca^{++} ancora dois sítios negativos de duas partículas de alumina. Desta forma, pode ocorrer a blindagem de sítios negativos de partículas de alumina, afastando-as de partículas com sítios positivos, diminuindo a possibilidade de agregação e a viscosidade da suspensão. Deve-se levar em conta que o Ca^{++} é um íon fortemente hidratado, o que faz com que as forças de hidratação, já presentes em soluções de CaCl_2 , com concentrações iguais ou maiores que (0.1 M), também podem contribuir para o afastamento das partículas de alumina ancoradas pelo íon Ca^{++} . [Pashley, 1983]

4.5 Atuação dos agentes de estabilização em suspensões aquosas de alumina, na presença de CaCl_2

As medidas descritas a seguir foram feitas adicionando-se os agentes de estabilização na forma de solução aquosa.

4.5.1 Viscosidade

Figura 30: Viscosidade da suspensão aquosa de alumina em CaCl_2 (0,1M), em função do pH, com adição de 15 mL de solução (2g/L) dos agentes de estabilização; 25°C.

Em meio ácido, como mencionado anteriormente, os íons Ca^{++} comprimem a dupla camada elétrica das partículas de alumina, aproximando-as umas das outras, não o suficiente para que ocorra aglomeração significativa no sistema, mas elevando um pouco a

viscosidade.

Na presença de CaCl_2 , no intervalo de pH entre 3,0 e 6,5, a viscosidade da suspensão é maior quando o agente estabilizante não está presente. Acima de pH 6,5, na ausência e na presença dos estabilizantes as viscosidades são próximas.

Inicialmente, foi considerado que íons Ca^{++} poderiam atuar como “pontes” entre as partículas de alumina e os agentes de estabilização, aumentando as possibilidades de interação entre ambos.

Era esperado que principalmente em meio alcalino estas interações pudessem ocorrer, devido à presença de sítios aniônicos tanto na superfície das partículas de alumina como nos taninos. Nestes sítios, cujas interações são repulsivas, a presença de íons Ca^{++} poderia levar a aproximação das espécies, (indicado esquematicamente a seguir) o que resultaria em estabilização da suspensão, já que outras partículas de alumina teriam um impedimento estérico à aproximação:

Figura 31: Representação esquemática de íons Ca^{++} interagindo com sítios negativos dos taninos e da superfície da alumina.

Os resultados indicam que nas condições em que as medidas de viscosidade foram feitas (alta concentração de alumina na suspensão), esta interação não ocorreu, pelo menos não com a intensidade esperada. Aparentemente, as interações dos íons Ca^{++} envolveram principalmente sítios de superfície da alumina:

Em meio ácido as interações do íon bivalente Ca^{++} , similares às mostradas

anteriormente com a superfície da alumina, não são favorecidas, pois nesta predominam sítios com carga positiva $[\text{Al}(\text{OH})_2^{(+)}]$ e o ânion presente $[\text{Cl}^{(-)}]$ não é bivalente. Desta forma, em meio ácido, a alumina está mais disponível para interações e a presença dos agentes de estabilização leva à diminuição da viscosidade.

4.5.2 Potencial Zeta

A figura 32 mostra medidas de potencial zeta em solução de CaCl_2 (0,1M) em função do pH. Medidas feitas com adição de diferentes volumes de solução de taninos não mostraram variação significativa.

Figura 32: Potencial zeta da suspensão aquosa de alumina, em CaCl_2 (0,1M), em função do pH, com adição de 1 mL de solução (2g/L) dos agentes de estabilização; 26°C.

Pode-se observar que os valores de potencial zeta, em módulo, não ultrapassam 25 mV em todo intervalo de pH (Figura 32). Os baixos valores de potencial zeta, em toda a extensão de pH em que as medidas foram feitas, indicam que a carga resultante é de baixa magnitude. Comparando-se estas medidas com aquelas feitas na ausência de CaCl_2 (Figura 21) constata-se que a presença destes íons muda o perfil da suspensão, no que se refere ao potencial zeta.

A presença dos íons Ca^{++} e Cl^- e as interações destes com sítios com carga (tanto dos taninos como da superfície da alumina) blindam parcialmente estas cargas; a espessura

da camada difusa é alterada; a maior mobilidade dos íons Ca^{++} e Cl^- (com relação às outras espécies com carga presentes) pode fazer com que tenham maior influência nas medidas de potencial zeta. Este conjunto de fatores pode explicar o comportamento observado na figura 33. Neste caso, a correlação destas medidas com aquelas de viscosidade não é evidente.

4.5.3 Diâmetro de Partícula

A figura 33 apresenta diâmetro médio das partículas de alumina em suspensão aquosa/ CaCl_2 (0,1M), com adição de diferentes volumes de solução dos agentes de estabilização a pH 8,0.

Figura 33: *Diâmetro médio de partícula da suspensão aquosa de alumina em CaCl_2 (0,1M), variando volume de solução (2g/L) dos agentes de estabilização, pH 8,0; 26°C.*

A figura 33 mostra que o diâmetro médio das partículas diminui, conforme aumenta o volume de solução aquosa de taninos adicionada, na presença de CaCl_2 . O volume de 1 mL de solução de taninos foi selecionado em decorrência dos resultados obtidos (Figura 33) e medidas foram feitas em que este volume foi adicionado, variando-se o pH do meio.

As figuras a seguir mostram os resultados obtidos para cada agente de estabilização.

Figura 34: Diâmetro médio de partícula da suspensão aquosa de alumina em CaCl_2 (0,1M), sem adição do agente de estabilização, e de CaCl_2 , com adição de 1 mL de solução 2g/L, do agente Weibull; 26°C.

Para o tanino do tipo Weibull, na presença de CaCl_2 as medidas de tamanho médio de partícula não evidenciam que a presença do tanino esteja influenciando o estado da suspensão, (Figura 34) em todo intervalo de pH, pois alguns valores de diâmetro médio são próximos daqueles da suspensão sem agente de estabilização ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaCl}_2$). No entanto, as medidas de viscosidade (Figura 30) mostram que em meio ácido, na presença de CaCl_2 , a viscosidade da suspensão é menor na presença de Weibull, indicando menor agregação das partículas de alumina. Na concentração em que as medidas de diâmetro médio foram feitas, este efeito não foi detectado para este agente. Por outro lado, verifica-se que o diâmetro médio é menor, na presença de Weibull e ausência de CaCl_2 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{Weibull}$, Figura 34), nos intervalos de pH 3,0-5,0 e 7,0-10,0. Estes resultados indicam que a presença dos íons Ca^{++} e Cl^- desfavorece as interações Weibull/alumina.

Para a suspensão com adição dos agentes Macrospec e Dispersan, na presença de CaCl_2 (Figuras 35 e 36) os diâmetros médios das partículas são menores, que aqueles da suspensão em que estes agentes não estão presentes, principalmente a partir de pH 7,0.

Figura 35: Diâmetro médio de partícula da suspensão aquosa de alumina em CaCl_2 (0,1M), sem adição do agente de estabilização, e de CaCl_2 , com adição de 1 mL de solução 2g/L, do agente Macrospec; 26°C.

O Macrospec corresponde a um tanino com maior número de hidroxilas que o Weibull. Portanto, em meio alcalino o número de ânions de oxigênio ($\text{O}^{(-)}$) é maior para Macrospec que para Weibull. As medidas de diâmetro de partícula mostram que, na concentração em que estas medidas foram feitas, para este agente de estabilização deve estar ocorrendo interações em que o íon Ca^{++} atua como “ponte” entre sítios da alumina e tanino (Macrospec) com carga negativa $[\text{AlO}^{(-)} \dots \text{Ca}^{++} \dots \text{O}^{(-)} \dots \text{Tanino}]$ impedindo a agregação entre partículas de alumina. Um efeito similar, se observa para o Dispersan (Figura 36). Neste caso, em meio alcalino é a presença do ácido poliacrílico que leva a uma maior concentração de cargas negativas que para o Weibull, devido à formação de ânions carboxilatos ($-\text{COO}^{(-)}$). Este efeito não foi observado nas medidas de viscosidade, feitas com alta concentração de alumina, conforme previamente mencionado. Porém, para os dois agentes de estabilização (Macrospec e Dispersan) à semelhança do que ocorre para o Weibull, (Figura 34) em meio alcalino as suspensões são mais estáveis na presença dos taninos e na ausência do CaCl_2 . Já que o diâmetro médio de partículas é menor nestas condições ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{Macrospec}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{Dispersan}$, figuras 35 e 36 respectivamente), confirmando que íons cálcio competem com os taninos, diminuindo a atuação destes como estabilizantes.

Figura 36: Diâmetro médio de partícula da suspensão aquosa de alumina em CaCl_2 (0,1M), sem adição do agente de estabilização, e de CaCl_2 , com adição de 1 mL de solução 2g/L, do agente Dispersan; 26°C.

A fim de se avaliar se, na presença de CaCl_2 , as interações taninos-alumina são favorecidas se a adição à suspensão é feita com os agentes na forma de pó (ao invés de solução) foi feito um estudo similar ao já descrito para suspensões aquosas de alumina (na ausência de CaCl_2).

4.5.4 Diâmetro médio de partículas de alumina suspensas em solução de CaCl_2 (0,01M)

As figuras a seguir mostram os resultados obtidos para diâmetro médio de partícula, quando os agentes de estabilização são adicionados na forma de pó.

Comparando-se os dados mostrados na figura 34 com aqueles da figura 37, em que o Weibull foi adicionado dissolvido em água, se observa que em meio alcalino as interações com a superfície da alumina são mais eficientes quando o tanino não está em solução. Para os taninos Macrospec e Dispersan, o tamanho médio de partícula se apresenta entre 300 e 400 nm em amplo intervalo de pH (4,0 até 11,0) quando os taninos são adicionados como pó. Estes resultados mostram que também na presença de CaCl_2 é preferencial a adição dos taninos não dissolvidos em água. Conforme já mencionado, em água a interação entre moléculas de taninos é favorecida, diminuindo os sítios disponíveis para interagir com alumina quando são adicionados à suspensão.

Figura 37: *Diâmetro médio de partícula da suspensão de alumina em CaCl_2 (0,01M) e com adição de 0,002 g do agente Weibull; 26°C.*

Figura 38: *Diâmetro médio de partícula da suspensão aquosa de alumina em CaCl_2 (0,01M) e com adição de 0,002 g do agente Macroscopic; 26°C.*

Figura 39: *Diâmetro médio de partícula da suspensão aquosa de alumina em CaCl_2 (0,01M) e com adição de 0,002 g do agente Dispersan; 26°C.*

Medidas de potencial zeta também foram feitas adicionando-se taninos na forma de pó.

4.5.5 Potencial zeta em solução de CaCl_2 (0,01M)

A figura 40 mostra os resultados obtidos quando os taninos foram adicionados na forma de pó.

Figura 40: *Potencial zeta da suspensão aquosa de alumina, em CaCl_2 (0,01 M) e com adição de 0,002 g dos taninos, em função do pH; 26° C.*

Observa-se que o potencial zeta varia em um intervalo amplo quando os taninos são adicionados como pó, quando comparado com a adição de solução (Figura 32), indicando que as interações com sítios da alumina ocorrem de forma mais eficiente, influenciando mais nos valores de carga resultantes.

4.5.6 Medidas em função do tempo

Suspensões estáveis facilitam a etapa de conformação e, suspensões que se mantêm estáveis por maior tempo, ampliam a escala de tempo que pode ser usada no processamento. Medidas em função do tempo podem, portanto, prever o comportamento da viscosidade e do tamanho das partículas, em situações que exijam maior tempo de processamento.

Na figura 41, pode-se observar que a pH 9,6 a suspensão sem adição dos agentes de estabilização apresenta alterações nos valores de viscosidade, com um comportamento que no geral pode ser considerado tixotrópico, caracterizado pela diminuição da viscosidade em função do tempo. Este comportamento é característico de suspensões que apresentam aglomerados de partículas que são facilmente destruídos por tensões de cisalhamento baixas, ou seja, a tensão a que estes aglomerados são submetidos é suficiente para destruí-los, e também para impedir novamente a aproximação das partículas, a qual levaria à formação de novos aglomerados. [Vincent, 1974; Oliveira, 2000]

Nas suspensões contendo 0,01 g dos agentes de estabilização, observa-se que a viscosidade da suspensão se mantém aproximadamente constante, durante todo tempo em que a medida foi realizada.

Figura 41: Viscosidade da suspensão aquosa de alumina em H_2O , com adição de 0,01 g dos agentes de estabilização, em função do tempo, pH 9,6.

A adição de 0,03 g de taninos leva a uma estabilidade ainda maior, em função do tempo, (Figura 42)

Figura 42: Viscosidade da suspensão aquosa de alumina em H_2O , com adição de 0,03 g dos agentes de estabilização, em função do tempo, pH 9,6.

A viscosidade da suspensão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ apresenta tendência à instabilidade, ou seja, oscilações na viscosidade para valores mais baixos e mais altos, durante o tempo de medida. A estabilidade em função do tempo quando taninos estão presentes consiste em resultado extremamente relevante, tendo em vista a importância que este parâmetro tem no processamento dos materiais.

A figura 43 apresenta diâmetro de partículas da suspensão em função do tempo, na presença e na ausência dos taninos, a pH 6,9. Destaca-se que neste valor de pH o número de sítios positivos e negativos da superfície da alumina se aproxima, havendo forte atração eletrostática, favorecendo a agregação. Os dados da figura 43 confirmam o favorecimento de agregação das partículas de alumina em meio aquoso, pH 6,9, pois o diâmetro médio aumenta consideravelmente num curto intervalo de tempo ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$). Na presença dos taninos, embora ocorra aumento no diâmetro médio, a variação é bem menos intensa que na suspensão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$. Estes resultados confirmam a importância da presença dos taninos para manutenção da estabilidade da suspensão em função do tempo.

Figura 43: Diâmetro médio de partícula da suspensão aquosa de alumina com adição de 0,002 g dos agentes de estabilização, pH 6,9; 26°C.

Na figura 44, os resultados obtidos a pH 8,0, são mostrados. Observa-se que a

atuação dos taninos é mais eficiente, comparada à medida em pH 6,9 (Figura 43). Neste valor de pH as interações repulsivas entre sítios da superfície das partículas de alumina carregados negativamente desfavorece agregação na extensão com que ocorre a pH 6,9. Por outro lado, a presença dos taninos (principalmente Weibull e Dispersan) levam a suspensões consideravelmente mais estáveis, com pouca variação no diâmetro médio de partícula em função do tempo.

Figura 44: Diâmetro médio de partícula da suspensão aquosa de alumina com adição de 0,002 g dos agentes de estabilização, pH 8,0; 26°C.

4.5.7 Viscosidade em função da velocidade de rotação

Fluidos considerados newtonianos apresentam relação linear entre tensão e taxa de cisalhamento e aqueles que não obedecem esta relação, são considerados fluidos não newtonianos. Para estes fluidos, a definição de Newton para viscosidade não se aplica, e a viscosidade deixa de ser uma constante de proporcionalidade entre a taxa e a tensão de cisalhamento, passando a depender de diversos fatores como a tensão de cisalhamento, conforme já mencionado na parte introdutória deste texto.

Sistemas coloidais altamente concentrados, tal qual as suspensões aquosas de alumina estudadas neste trabalho, geralmente apresentam comportamento pseudoplástico, quando submetidos à tensões de cisalhamento. Este comportamento caracteriza-se por uma

diminuição da viscosidade da suspensão com o aumento da tensão de cisalhamento, até que esta alcance um platô, em que permanece constante. Este comportamento é consequência da presença de aglomerados de partículas no sistema. Estes aglomerados retêm a água, originalmente destinada à separação das partículas, no interior de seus poros. Quando a tensão de cisalhamento é suficiente para “destruir” estes aglomerados, a água é liberada do interior dos poros, afastando as partículas e otimizando o fluxo da suspensão, ocasionando assim, diminuição da viscosidade. [Vincent, 1974]

A figura 45 apresenta o comportamento da suspensão aquosa de alumina com alta concentração de sólidos em função da velocidade de rotação. As medidas de viscosidade foram feitas com e sem adição dos agentes de estabilização.

Figura 45: Viscosidade da suspensão em H_2O e em H_2O com 0,03 g dos agentes de estabilização, em função da velocidade de rotação, pH 9,6; temperatura ambiente.

Para a suspensão sem adição dos agentes de estabilização, nota-se a diminuição da viscosidade com o aumento da velocidade de rotação. Quando a tensão de cisalhamento é baixa, o movimento térmico ou o movimento browniano favorece a atuação das forças atrativas e os aglomerados de partículas se formam. A partir do aumento da tensão de cisalhamento, os aglomerados começam a ser desfeitos e quando a tensão de cisalhamento é suficiente para superar o movimento térmico, a viscosidade torna-se constante, pois os

aglomerados não conseguem mais se formar.

A suspensão com adição dos agentes de estabilização, apresenta valores de viscosidade baixos e constantes desde pequenas velocidades de rotação, confirmando a eficiência da adsorção dos agentes sobre as partículas de alumina. Isto não ocorre com a suspensão somente em água, que necessita de velocidades maiores para se manter estável.

Este resultado é importante do ponto de vista de processamento destes materiais. Durante o processamento, estas suspensões podem ser submetidas à diferentes tensões de cisalhamento, sendo importante que isto não leve a alterações significativas na viscosidade. Nas condições consideradas no presente trabalho, a presença dos taninos assegura a manutenção da viscosidade quando tensões de cisalhamento são alteradas.

4.5.8 Teste de sedimentação

Suspensões que contém muitos aglomerados apresentam viscosidade elevada, devido ao aprisionamento de água no interior destes, o que leva a inúmeros problemas, que vão desde perturbações no fluxo da suspensão, dificuldades no transporte, até etapa de conformação, sinterização e finalmente, acarretando produtos com maior incidência de microdefeitos.

Por outro lado, suspensões que apresentam baixa viscosidade, são mais homogêneas e dispersas, mantendo-se estáveis por maior tempo. A suspensão estável, contém partículas menores que apresentam melhor empacotamento, possibilitando o preparo de suspensões com alto teor de sólidos e produtos com maior densidade, menor quantidade de poros e de água, facilitando transporte, tempo de sinterização, dentre outros fatores.

A eficiência do empacotamento pode ser avaliada através do teste de sedimentação, ilustrado na figura 46.

Pode-se observar que as suspensões com adição do agente de estabilização Weibull, apresenta menor altura de sedimento e maior volume de sobrenadante em pH 9,0 e 4,0, devido à menor quantidade de água entre as partículas.

A suspensão F também apresenta sobrenadante turvo, evidência de partículas ainda em suspensão. As suspensão B e E, pH 7,0, apresentam pequena diferença tanto na altura

do sedimento, quanto no volume do sobrenadante, o que mostra que o agente de estabilização Weibull não foi muito eficiente para estabilizar a suspensão de alumina, neste pH. Esta afirmação concorda com a pequena variação de viscosidade da suspensão, em pH 7,0 com e sem adição do agente Weibull (Figura 46).

Figura 46: Teste de sedimentação para suspensão de alumina, em função do pH: sem agente de estabilização: A) pH 9,7, B) pH 7,0, C) pH 4,0; com adição de 0,03 g de Weibull D) pH 9,0, E) pH 7,0, F) pH 4,0.

Os agentes de estabilização, Dispersan e Macrospec, (Figura 47), foram mais eficientes nos três valores de pH, mostrando menor altura de sedimentos, maior volume de sobrenadante e com maior turbidez, evidenciando melhor empacotamento em relação à suspensão sem adição destes agentes.

Figura 47: Teste de sedimentação para suspensão de alumina, em função do pH: G) 0,03 g de Dispersan pH 9,6, H) 0,03 g de Dispersan pH 7,0, I) 0,03 g de Dispersan pH 4,0, J) 0,03 g de Macrospec pH 9,0, L) 0,03 g de Macrospec pH 7,0, M) 0,03 g de Macrospec pH 4,0.

4.5.9 Microscopia eletrônica de varredura – MEV – taninos

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, permitem avaliar o aspecto superficial das partículas após serem sedimentadas. As amostras foram submetidas à sedimentação e posteriormente foram secas, portanto, a morfologia observada não é necessariamente aquela da suspensão. De qualquer forma, pode-se considerar que as imagens guardam alguma semelhança com o comportamento das partículas em suspensão.

A figura 48, apresenta a morfologia da suspensão com aumento de 5.000 vezes, na qual pode-se observar partículas com geometria irregular, presença de aglomerados e vazios entre estes aglomerados, ou seja, presença de interstícios. Estes interstícios armazenam água em seu interior e na etapa de secagem, os vazios deixados pela água retirada, apresentaram grandes dimensões, comprometendo a qualidade do produto final.

Figura 48: Micrografia obtida a partir da suspensão aquosa de alumina sem adição dos agentes de estabilização, pH 9,0; ampliação 5.000 X.

As próximas figuras, apresentam as micrografias obtidas a partir das suspensões com adição dos agentes de estabilização Weibull, Macrospec e Dispersan a pH 9,0.

Pode-se observar partículas com geometria melhor definida, com aspecto mais uniforme, sem grandes aglomerados e conseqüentemente, vazios de menores dimensões. A

exceção fica com a suspensão com adição do agente Dispersan, que apresenta um pouco mais de vazios, e portanto, interstícios um pouco maiores.

Figura 49: Micrografia obtida a partir da suspensão aquosa de alumina com 0,03 g do agente Weibull, pH 9,0; ampliação 5.000X.

Figura 50: Micrografia obtida a partir da suspensão aquosa de alumina com 0,03 g do agente Macrospec, pH 9,0; ampliação 5.000X.

Figura 51: Micrografia obtida a partir da suspensão aquosa de alumina com 0,03 g do agente Dispersan, pH 9,0; ampliação 5.000X.

Comparando-se as micrografias apresentadas, verifica-se que a suspensão que contém o agente de estabilização Weibull, apresentou partículas mais uniformes e com menor incidência de interstícios.

As próximas figuras mostram micrografias feitas em pH 4,0, com adição dos taninos.

Figura 52: Micrografia obtida a partir da suspensão aquosa de alumina sem adição dos agentes de estabilização, pH 4,0; ampliação 5.000 X.

Figura 53: Micrografia obtida a partir da suspensão aquosa de alumina com 0,03 g do agente Weibull, pH 4,0; ampliação 5.000X.

Figura 54: Micrografia obtida a partir da suspensão aquosa de alumina com 0,03 g do agente Macrospec, pH 4,0; ampliação 5.000X.

Figura 55: Micrografia obtida a partir da suspensão aquosa de alumina com 0,03 g do agente Dispersan, pH 4,0; ampliação 5.000X.

Comparando-se as figuras 48 e 52, pode-se observar que o material obtido a partir da suspensão em pH 4,0 (Figura 52) se mostra mais compacto, devido a estabilidade da

suspensão, que aquele a pH 9,0 (Figura 48). As figuras 53-55, quando comparadas a 52, mostram que a pH 4,0 a ação dos agentes de estabilização é menos evidente, pois a suspensão sem agentes já é estabilizada devido a repulsão entre sítios positivos presentes na superfície das partículas de alumina

4.5.10 Quitosana quaternizada como agente de estabilização das suspensões aquosas de alumina

Este estudo foi iniciado em etapa posterior àquela que taninos foram considerados. O intervalo de tempo decorrido desde início até o presente momento foi suficiente para que as medidas descritas a seguir fossem feitas. Assim, para este agente de estabilização não foi feita a diversificação de parâmetros considerada para os taninos.

4.5.11 Viscosidade

Considerando os resultados obtidos com os taninos, no estudo feito com quitosana quaternizada a adição desta foi feita na forma de pó.

A figura 56 mostra que viscosidade da suspensão aquosa de alumina diminui em função da quantidade de quitosana quaternizada adicionada, a pH 10,0.

Figura 56: Viscosidade da suspensão aquosa de alumina em função da quantidade de quitosana quaternizada adicionada, pH 10,0; 25°C.

Em sua estrutura (Figura 9) a quitosana apresenta grupos –OH, –NH₂. Quando é quaternizado, (no caso via metilação), os grupos amino são modificados para

$\text{N}(\text{CH}_3)_3^{(+)}$. Conforme mencionado na etapa experimental, aproximadamente 55% dos grupos $-\text{NH}_2$ foram trimetilados. Assim, quando a quitosana quaternizada é adicionada às suspensões aquosas de alumina, os grupos $-\text{OH}$ e $-\text{NH}_2$ livres da quitosana podem interagir com sítios da superfície da alumina via ligação hidrogênio e os grupos amônio quaternários, que possuem uma carga positiva que não depende de processos de ionização, podem interagir com sítios que apresentam carga negativa, via atração eletrostática. Foi esta última possibilidade que motivou o estudo da atuação destes derivados como agentes de estabilização de suspensões de alumina. Em meio alcalino, quando aumenta a quantidade de sítios negativos presentes na superfície da alumina, era esperado que um polieletrólito com cargas positivas pudesse influir na estabilização da suspensão.

Quando este agente é adicionado à suspensão, o pH do meio situa-se em torno de 10,0, sendo neste pH que as medidas mostradas na figura 56 foram feitas. Nesta figura, observa-se que a viscosidade da suspensão diminui gradativamente, conforme aumenta a quantidade de quitosana quaternizada adicionada, até atingir um patamar.

A pH 10,0, a superfície da alumina já apresenta cargas negativas em maior quantidade, e os hidrogênios presentes nos grupos hidroxila da quitosana, podem estabelecer interações com a superfície da alumina, além de ocorrer interações entre os grupos $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^{(+)}$ e $^{(-)}\text{OAl}$, levando a diminuição da viscosidade da suspensão (Figura 56). Quando adiciona-se a quitosana quaternizada, (0,3 g) à suspensão de alumina, e varia-se o pH do meio, (Figura 57), verifica-se que a viscosidade diminui a partir de pH 6,0.

No intervalo de pH entre 3,0 e 5,0, a suspensão é estabilizada pelas interações repulsivas entre sítios com cargas positivas da superfície da alumina, não sendo observado efeito do agente de estabilização, via medidas de viscosidade. A partir de pH 6,0, quando a agregação entre partículas eleva a viscosidade do meio, observa-se claramente a ação da quitosana quaternizada, pois na presença desta a viscosidade é reduzida em aproximadamente 50%.

Figura 57: Viscosidade da suspensão aquosa de alumina com adição de 0,03 g de quitosana quaternizada, em função do pH; 25°C.

A figura 58 apresenta medida de viscosidade da suspensão com adição de três diferentes quantidades de quitosana quaternizada. Esta investigação foi feita a fim de verificar se, considerando todo o intervalo de pH, se poderia observar a intensificação do efeito estabilizante, quando quantidades maiores ou menores que 0,3 g fossem adicionadas.

Figura 58: Viscosidade da suspensão aquosa de alumina e com adição de três diferentes quantidades em massa de quitosana quaternizada, em função do pH; 25°C.

Os resultados da figura 62 mostram que não existe variação muito significativa quando se passa de 0,3 g para 0,1 g e uma certa tendência a diminuição na viscosidade, embora não muito significativa, quando se passa para 0,5 g.

Deve-se ressaltar que para cadeias lineares, como as de quitosana, a massa molar do polímero é parâmetro importante na atuação do mesmo como agente de estabilização. Cadeias menores têm maior facilidade de interagir com vários sítios da partícula, levando a um recobrimento desta, projetando menos alças e finais de cadeia para o seio da suspensão. Assim, cadeias menores normalmente levam a atuação mais intensa como agente de estabilização [Yokosawa, 2002]. Provavelmente, se quitosana de menor massa molar média (comparada com a usada no presente trabalho) for utilizada como material de partida, efeitos mais intensos de estabilização poderão ser observados.

4.5.12 Diâmetro de partícula

Nas concentrações em que as medidas de tamanho de partícula foram feitas, observou-se um efeito intenso da presença de quitosana quaternizada sobre esta propriedade (Figura 59). Na ausência de agente de estabilização, o diâmetro médio das partículas é menor em meio mais ácido (3,0 – 5,0) e mais básico (8,5 – 10,0) devido à repulsão entre cargas de mesmo sinal, positivas e negativas, respectivamente, presentes na superfície da alumina. Destaca-se que com alta concentração de alumina, como ocorre quando as medidas de viscosidade são feitas, até pH 10,0 não é observado o efeito de estabilização devido a repulsão entre sítios com carga negativa, majoritariamente presentes na superfície da alumina neste pH. A viscosidade praticamente se mantém constante a partir de pH em torno de aproximadamente 7,0.

Entre pH 6,0 e 8,0, na ausência de quitosana quaternizada o efeito de agregação leva a maiores valores de diâmetros médios, aproximadamente 14 vezes, (Figura 59), mas na presença do agente, o diâmetro praticamente não é alterado em todo intervalo de pH.

Figura 59: *Diâmetro médio das partículas da suspensão aquosa de alumina, com adição de 0,005 g de quitosana quaternizada, em função do pH; 26°C.*

A figura 60 mostra o comportamento de suspensões em função do tempo, em pH em torno de 6,0.

Os dados da figura 60 mostram que neste pH, em um curto intervalo de tempo (10 min.) a suspensão sem agente de estabilização mostra uma forte tendência a agregação, enquanto que na presença do agente este efeito é observado a partir de aproximadamente 30 min., mas com intensidade consideravelmente reduzida, quando comparada a suspensão sem agente presente.

Figura 60: *Diâmetro médio de partículas de suspensão aquosa de alumina, com e sem adição de 0,002 g de quitosana quaternizada, em função do tempo, pH 6,2; 26°C.*

Conforme já mencionado anteriormente, a estabilidade de suspensões em função do tempo é muito importante do ponto de vista do processamento do material. Neste sentido, a quitosana, similarmente aos taninos, se mostra eficiente no sentido de manter a estabilidade da suspensão por maior intervalo de tempo, quando comparada a suspensão Al₂O₃/H₂O.

4.5.13 Potencial zeta

O potencial zeta referente à suspensão com adição da quitosana quaternizada, apresenta somente valores positivos em todo intervalo de pH (Figura 61).

Em meio alcalino, a interação entre os sítios positivos da quitosana quaternizada e os negativos da superfície da alumina faz com que a carga “líquida” resultante não seja negativa, predominado o efeito dos sítios positivos “livres” da quitosana, levando a um potencial zeta positivo, de pequena magnitude.

Figura 61: Potencial zeta da suspensão aquosa de alumina, com adição de 0,05 g de quitosana quaternizada, em função do pH; 26°C.

Estes resultados de potencial zeta confirmam a interação da quitosana quaternizada com sítios da superfície da alumina no intervalo de pH entre 6,0 e 10,0, o que vem de encontro a expectativa que se tinha que esta macromolécula seria um bom agente de estabilização para suspensões de alumina, em intervalos de pH em que fosse significativa a presença de sítios com carga negativa na superfície das partículas de alumina.

4.5.14 Microscopia eletrônica de varredura – MEV – quitosana quaternizada

Um estudo similar ao descrito para os taninos foi feito para suspensões em que quitosana quaternizada foi adicionada. As figuras 62 e 63 mostram as imagens obtidas.

Comparando-se a figura 62 com a 48 observa-se que o material obtido a partir de suspensões com pH 9,5 é mais compacto na presença de quitosana quaternizada (Figura 62), o que pode ser tomado como indicativo do efeito estabilizante da quitosana quaternizada, neste pH. Já em pH 4,0, a presença deste agente (Figura 63), não mostra resultados melhores que aqueles observados na ausência do agente (Figura 52), à semelhança do observado para os taninos

Figura 62: Micrografia obtida a partir da suspensão aquosa de alumina com 0,03 g do agente Quitosana quaternizada, pH 9,5; ampliação 5.000X.

Figura 63: Micrografia obtida a partir da suspensão aquosa de alumina com 0,03 g do agente Quitosana quaternizada, pH 4,0; ampliação 5.000X.

5 Conclusão

Os resultados obtidos no presente trabalho mostraram que tanto os taninos como a quitosana quaternizada atuam como agente de estabilização de suspensão aquosa de alumina com alto teor de sólidos, com destaque para o meio básico. Quando a suspensão com 60% de alumina é preparada, o pH do meio se situa em torno de 9,0. Portanto, a eficiência destes agentes a partir de aproximadamente pH 7,0 é relevante, já que isto ocorrerá em intervalo que incorpora o pH da suspensão quando esta é preparada.

Foi demonstrado também que a ação dos agentes é mais eficiente quando estes são adicionados na forma de pó, o que consiste de informação importante quando se considera aplicação em larga escala.

Suspensões podem ser submetidas a armazenamento, bombeamento, transporte via tubulações, processamentos diversificados. Assim, o conhecimento do comportamento das suspensões em função do tempo e quando são submetidas a tensões de cisalhamento diversificadas, é importante. Os resultados obtidos mostraram que a presença dos agentes de estabilização leva a suspensões mais estáveis, em função do tempo e quando a tensão de cisalhamento é diversificada.

O conjunto de resultados permite afirmar que os taninos e a quitosana quaternizada considerados no presente trabalho, consistem em alternativas aos polímeros obtidos de matéria prima não renovável e que são normalmente utilizados como agentes de estabilização de suspensões de alumina.

6 Referências Bibliográficas

ANATHAKUMAR,S.; MANON, A.R.R.;PRABHAKARAN, K.G.K. Rheology and packing characteristics of alumina extrusion using boehmite gel as a binder. **Ceramics International**, v. 27, p.231-237, 2001.

BIMAL, S.; MENCHAVEZ, R.; TAKAI, C.; MASAYOSHI, F.; TAKAHASHI, M. – Stability of dispersions of colloidal alumina particles in aqueous suspensions – **Colloid and Interface Science**, disponível eletronicamente abril, 2005.

BIMAL, P.S.; BHATTACHARJEE, S.; LAXMIDHAR, B.; DILIP, S.K. – Evaluation of dispersibility of aqueous alumina suspensions in presence of Darvan C – **Ceramics International**, v.30, p. 939-946, 2004.

BOUFI, S. BAKLOUT, S.; PAGNOUX, C.; BAUMARD, J.F. – Interaction of cationic and anionic polyelectrolyte with SiO₂ and Al₂O₃ powders – **Journal of the European Ceramic Society** v. 22, p. 1493-1500, 2002.

BRITTO, D. Estudos da obtenção e das propriedades de carboximetilcelulose (CMC) e N,N,N,-trimetilquitosana (TMQ) e das interações do complexo polieletrólítico CMC/TMQ com Cu 2⁺, ácido húmico e atrazina - São Carlos, 2003. 140 p. Doutorado – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

BROOKHAVEN INSTRUMENTS CORPORATION. **Instrution on manual for BI.FOQELS (Fiber optical quasi-elastic light scattering)**. New York, Brookhaven Instruments Corporation, 1995. 69 p.

BROWN, E.M. **Introduction to thermal analysis: techniques and applications**. Chapman na Hall, New York, 1998. p. 69-80.

CAMPANA FILHO, S.P., DESBRIÈRES, J. Chitin, chitosan and derivatives. In: FROLLINI, E.; LEÃO, A.L.; MATTOSO, L.H.C. (Ed.). **Natural polymers and agrofibers composites**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária: USP-Instituto de Química de São Carlos: UNESP-Faculdade de Ciências Agrônômicas, 2000. p. 41-71.

CASTRO, R.H.R.; MURAD, B.B.S.; GOUVEIA, D.- Influence of the acid-basic character of oxide surfaces in dispersants effectiveness – **Ceramics International**, v. 30(8), p. 2215-2221, 2004.

CURTI, E.; BRITTO, D.; CAMPANA, S.P. – Methylation of chitosan with Iodomethane: Effect of reactions conditions on chemoselectivity and degree of substitution. **Macromolecules Bioscience**, v.3, p. 571-576, 2003.

CRUZ, C.D.R.; REINSHAGEN, J.; OBERACKER, R.; SEGADÃES, A.M.; HOFFMANN, M.J. – Electric conductivity and stability of concentrated aqueous alumina suspensions – **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, p. 579-588, 2005.

EVANKO, C.R.; DZOMBAK, D.A.; NOVAK, Jr. J.W. Influence of surfactant addition on the stability of concentrated alumina dispersions in water. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 110, p.219-233, 1996.

DARRELL, V. Nanoscale charge nonuniformity and its effects on interparticle forces. In: **International Conference on Surface and Colloid Science**, 11. Foz do Iguaçu, 2003. Book of Abstracts. Foz do Iguaçu, IACIS, 2003. p. 73.

DUKHIN, A. S.; GOETZ, P. J. Ultrasound for characterizing concentrated colloids. Particles sizes, Zeta potential, Rheology. In: **International Conference on Surface and Colloid Science**, 11. Foz do Iguaçu, 2003. Book of Abstracts. Foz do Iguaçu, IACIS, 2003. p. 149

GRAULE, T. GAUCKLER, L.J. – Eletrostatic Stabilization of Aqueous Alumina Suspensions by Substituted Phenols – **Third Euro-Ceramics**, v. 1, p. 491-500, 1993.

HAINES, P.J. **Thermal methods of analysis: principles, applications and problems**. Blackie Academic and Chapman and Hall, Glasgow, 1995. p. 123-137.

HAZEM, B.; BOUFI, S.; MAGNIN, A. – Alumina interaction with AMPS-PEG random copolymer II. Stability and rheological behavior – **Colloids and Surfaces**, v. 253, p.145-153, 2005.

HIDAKA, N.; HIRATA, SAMESHIMA, S. Colloidal processing of Sic-Al₂O₃-Y₃ + ions

system and sintering behavior of the consolidated powder compacts. **Journal of Ceramic Processing Research**, v. 3(4), p. 271-277, 2002.

HORDERN, B.K. – Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment – **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 110 – p. 19-48, 2004.

HUNTER, R.J. **Zeta Potential in Colloid Science-Principles and Applications**. London, Academic Press Inc., 1981. 385 p.

HUNTER, R.J. **Introduction to modern colloid science**. Oxford, Oxford University, 1993. V.I, 489 p.

JONES, F.F.; BERARD, M.F. **Ceramics Industrial Processing and Testing**. 2.ed. Iowa, State University Press, 1993. 206 p.

JYH-PING HSU. **Interfacial forces and fields: theory and applications**. Marcel Dekker, Inc. New York, NY.10016, 1999. 671p.

KUO, P.L.; CHANG, T.C. - Funcional polymers for colloidal applications. **Journal Applied Polymer Science**, v.22 (5), p.869-876, 1992.

LE BELL,J.C. – The relation between the structure of lignosulphonates and their effect as stabilizers for latex particulate dispersions – **Colloids and Surfaces**, v. 9, p. 237-51, 1984.

LEMAIRE,E.; MERHI,D.; PÉREZ, A.T.; VALVERDE,J.M. Mechanical stress of a layer of colloidal particles aggregated by means of a electric field. **Journal of eletrostatics**, v. 53, p. 107-121, 2001.

LUCKHAM,P.F.; ROSSI,S. **The Colloidal and Rheological Properties of Betonite Suspensions**. London, s.ed., s.d.1v.

MORI, F.A, et al. Análise cinética da cura de adesivos de taninos das cascas de três espécies de Eucalyptus por calorimetria diferencial exploratória-DSC - **Revista árvore**, v.26, n.4, Viçosa July/Aug, 2002.

MYERS.D. **Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications**. 2.ed. New York, Wiley-VCH, 1999. 501p.

OLIVEIRA, R.; STUART,A.R.; PILEGGI, R.G.; PANDOLFELLI,V.C. **Dispersão e Empacotamento de Partículas e Aplicações em Processamento Cerâmico**. São Paulo, Fazendo Arte Editorial, 2000. 195p.

ORTEGA, F.S.; PANDOLFELLI,V.C.; RODRIGUES,J.A.;SOUZA,D.P.F. **Artigo revisão: aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas**. Parte II: mecanismos de estabilidade eletrostática e estérica. **Cerâmica**, v.43,n.280, p.77-83, 1997.

PASHLEY, R.M.; ISRAELACHVILI, J.N. – DLVO and Hydration Forces between Mica Surfaces in Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , and Ba^{2+} Chloride Solutions - **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 97, n. 2, p. 446-454, 1984.

PIZZI, A. **Advanced Wood adhesives technology**, New York, Marcel Dekker, 1994, p. 289.

REED,J.S. **Principles of ceramic processing**. 2ed. New York, John Wiley, 1995.658 p.

RINGENBACH, E.; CHAUVETEAU, G.; PEFFERKORN, E. – Aggregation/fragmentation of colloidal alumina. I: Role of the adsorbed polyelectrolyte. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 172, p. 203-207, 1995.

RUTHS, M.; YOSHIZAWA, H.; FETTERS, L.J.; ISRAELACHVILI, J.N. – Depletion versus steric repulsion in a system of weakly adsorbing polymer – Effects of concentration and adsorption conditions. **Macromolecules**, v. 29, p. 7193-7203, 1996.

SOMASUNDARAN,P.; XIANGU YU. Dispersions: Progress and Prospects. Langmuir Center of Colloids and Interfaces. **Powder Technology**, v.88, p. 305-307, 1996.

STAIGER, M.; BOWEN, P.; KETTERER, J. et al. Particle size distribution measurement and assessment of agglomeration ceramic particles. **Journal of Dispersions Technology and Science**, v.23 (5), p. 619-630, 2002.

SUK-HYE SON; HAE-JOON, L.; JUNG-HYN, K. Effects of carboxyl groups dissociation and dielectric constant on particle size of polyurethane dispersions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.133, p.295-301, 1998.

TARI, G.; FERREIRA, J.M.F.; LYCKFELDT, O. – **Influence of Magnesia on Colloidal Processing of Alumina** – Journal of the European Ceramic Society, v.17, p. 1341-1350, 1997.

TRUGILHO, P.F.; MORI, F.A.; LIMA J.T.; CARDOSO, D.P. **Determinação do teor de taninos na casca de Eucalyptus spp.** Cerne, Lavras, v.9; (2), p. 246-254, 2003.

VASCONCELOS, C.L.; PEREIRA, M.R.; FONSECA, J.L.C. Polyelectrolytes in Solution and Stabilization of Colloids – **Journal of Dispersion Science and Technology**, v.26, (1), p. 1-15, 2005.

VASCONCELOS, C.L.; MEDEIROS, D.W.O.; MOURA, K.T.; ACCHAR, W.; DANTAS, T.N.C.; PEREIRA, M.R.; FONSECA, J.L.C. – Polyelectrolyte effect and sedimentation of alumina dispersions. **Powder Technology**, 133 (1-3), p. 164-170, 2003.

VINCENT, B. – The effect of adsorbed polymers on dispersion stability – **Advances in Colloid and Interface Science**, v.4, p. 193-277, 1974.

WANG, X.H.; HIRATA, Y – Influence of polyacrylic acid on rheology of SiC suspensions and mechanical properties of densified SiC – **Journal of Dispersion Science and Technology** v.31, p. 677-681, 2005.

WILLIAMS, R.A. **Colloid and surface engineering: applications on the process industries**. 2 ed. Oxford, Butterworth-Heinemann, 1994. 345 p.

YOKOSAWA, M.M. **Polieletrólitos Sintéticos e Derivados de Polímero Natural na Estabilização de Suspensões Aquosas de Alumina**. São Carlos, 2001. 134 p. Doutorado – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

YOKOSAWA, M.M.; FROLLINI, E. Effect of the addition of a cationic derivative of the natural polysaccharide guar gum on the stability of an aqueous dispersion of alumina. **Journal Macromolecules Science, Pure Applied Chemistry**, v. 39 (7), p. 709-721, 2002. (A)

YOKOSAWA, M.M.; FROLLINI, E. Influence of pH and time on the stability of aqueous suspensions containing sodium polyacrylates: a revisited process – **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 23, (6), p. 827-836, 2002. (B)

YOKOSAWA, M.M.; ORTEGA, F.S.; PANDOLFELLI, V.C.; FROLLINI, E. Interactions between alumina surface and synthetic and natural polymers: A preliminary study - **Proc. Sec. International Symposium Natural Polymer and Composites**. Atibaia, 1998,.p. 241-245.

ZUPANCIC,A; LAPASIN,R.; KRISTOFFERSSON,A. Rheological properties of aqueous α -Al₂O₃ suspensions: influence of dispersant concentration. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.77, p.617-36, 1999.